

Maestría en Ciencias e Ingeniería de Materiales

EFFECTOS DE LAS INTERACCIONES SUPERFICIALES, LA
TEMPERATURA, LA CONVECCIÓN Y LA NATURALEZA DEL
DISOLVENTE EN LOS PROCESOS DE ELECTRODEPOSICIÓN DE
METALES

Proyecto de investigación III

Que presenta

LIC. LUIS ENRIQUE BOTELLO OROPEZA

Matrícula: 2161800097

Directores

DR. MANUEL EDUARDO PALOMAR PARDAVÉ

DR. JORGE LEÓN MOSTANY ALBIAC

Universidad Simón Bolívar

Trimestre 17-O

Índice general

1. Objetivos e introducción	1
1.1. Objetivo General	1
1.2. Objetivos específicos	1
1.2.1. Deposición de cobalto con reacciones concomitantes	1
1.2.2. Deposición de cobre a subpotenciales	1
1.2.3. Deposición de plata en solución acuosa bajo convección forzada	2
1.2.4. Deposición de plata en DEP	2
1.2.5. Deposición de metales sobre platino en un líquido iónico	2
1.3. Justificación	2
1.4. Productos de la investigación	3
1.5. Resumen	4
2. Deposición de cobalto con reacciones concomitantes	6
2.1. Introducción	6
2.2. Método Experimental	7
2.3. Resultados y discusión	8
2.3.1. Equilibrio de especies en solución	8
2.3.2. Voltametrías cíclicas	10
2.3.3. Estudio potencioestático	15
2.3.4. Análisis de SEM y EDS	24
2.4. Conclusiones	28
Referencias	28
3. Deposición de cobre a subpotenciales	33
3.1. Introducción	33
3.2. Método Experimental	33
3.2.1. Reactivos y soluciones	33
3.2.2. Síntesis de las nanopartículas de oro	34
3.2.3. Caracterización de las nanopartículas	34
3.2.4. Preparación de electrodo de Si(111)-AuNPs	34
3.2.5. Caracterización SEM	34

3.2.6. Montaje electroquímico	34
3.3. Resultados y discusión	35
3.3.1. Caracterización de las nanopartículas	35
3.3.2. Caracterización del electrodo Si(111)-AuNPs	36
3.3.3. Deposición de Cu a subpotenciales sobre AuNPs	37
3.4. Conclusiones	47
Referencias	47
4. Deposición de plata en solución acuosa bajo convección forzada	52
4.1. Introducción	52
4.2. Método Experimental	53
4.3. Resultados y discusión	53
4.3.1. Descripción teórica del modelo	53
4.3.2. Análisis de transitorios potencioestáticos de corriente experimentales	55
4.4. Conclusiones	58
Referencias	59
5. Deposición de plata en un disolvente eutéctico profundo	63
5.1. Introducción	63
5.2. Método Experimental	64
5.2.1. Preparación del DES	64
5.2.2. Celda electroquímica	64
5.2.3. Caracterización SEM	65
5.3. Resultados y discusión	65
5.3.1. Voltametría cíclica	65
5.3.2. Cronoamperometría	70
5.3.3. Cronoamperometría bajo convección forzada	74
5.3.4. Estudios SEM	75
5.4. Conclusiones	77
Referencias	78
6. Deposición de metales sobre platino en un líquido iónico	82
6.1. Introducción	82
6.2. Método experimental	83
6.3. Resultados y discusión	84
6.3.1. Blancos	84
6.3.2. Electrodeposición de plata	86
6.4. Conclusiones	94
Referencias	94

Índice de figuras

2.1. Diagrama de predominio de especies de Co (II) a 25 °C en una solución de CoCl_2 10^{-2} M y 1 M de NH_4Cl	8
2.2. Diagrama de predominio de especies de Co (II) a 60 °C en una solución de CoCl_2 10^{-2} M y 1 M de NH_4Cl	9
2.3. Fracción de $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ para el rango de pH a trabajar, a temperaturas de 25 y 60 °C.	9
2.4. Fracción de CoNH_3^{2+} para el rango de pH a trabajar, a temperaturas de 25 y 60 °C.	10
2.5. Resultado típico de una voltametría cíclica en el sistema de carbono vítreo, CoCl_2 10^{-2} M y 1 M de NH_4Cl a 40 °C. El barrido de potencial empezó a 0 mV y en dirección negativa, tal y como se indica con las flechas, a 20 mV s^{-1} . Los insertos muestran la dependencia del potencial de equilibrio (E_{eq}) del sistema $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}/\text{Co}$ (esquina inferior derecha) y del sobrepotencial de nucleación ($\eta_{nucleación}$) sobre carbono vítreo a partir de las voltametrías realizadas a diferentes temperaturas (esquina superior izquierda).	11
2.6. Voltametrías cíclicas en el sistema de carbono vítreo, CoCl_2 10^{-2} M y 1 M de NH_4Cl a diferentes temperaturas (en °C) indicadas en la figura. Para todos los casos el barrido de potencial empezó a 0 mV y en dirección negativa a 20 mV s^{-1} . el inserto superior muestra un acercamiento a la región en donde el barrido inverso cruza eje de las abscisas, indicando el E_{eq} . El inserto de la izquierda muestra los sobrepotenciales en donde empieza el proceso de reducción de $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ sobre carbono vítreo para cada temperatura.	12
2.7. Curvas de Tafel en el sistema de carbono vítreo, CoCl_2 10^{-2} M y 1 M de NH_4Cl a diferentes temperaturas (en °C) indicadas en la figura.	13
2.8. Ramas anódicas de las curvas de Tafel en el sistema de carbono vítreo, CoCl_2 10^{-2} M y 1 M de NH_4Cl a diferentes temperaturas (en °C) indicadas en la figura.	14
2.9. Curva de Arrhenius del logaritmo de la densidad de corriente de intercambio en función del inverso de la temperatura. Valores tomados de la tabla 2.1. La línea recta es el ajuste a los datos experimentales de acuerdo a la ecuación 2.4.	15

2.10. Familias de transitorios potencioestáticos de corriente en el sistema de carbono vítreo, CoCl_2 10^{-2} M y 1 M de NH_4Cl a temperaturas de a) 15, b) 40 y c) 60 °C. En todos los casos el pulso de potencial fue desde 0V hasta los diferentes sobrepotenciales indicados en las gráficas.	16
2.11. Gráficas adimensionales para algunos transitorios experimentales de los mostrados en la figura 2.10. Comparación de los transitorios obtenidos a $\eta = -564$ mV y 15 °C (\square); $\eta = -475$ mV y 40 °C (\triangle); y $\eta = -368$ mV y 60 °C (\circ) con las curvas teóricas para la nucleación instantánea (línea punteada) y progresiva (línea continua). 17	17
2.12. Comparación entre transitorios de densidad corriente experimentales registrados en el sistema de carbono vítreo, CoCl_2 10^{-2} M y 1 M de NH_4Cl a un sobrepotencial de $\eta = -620$ mV a las temperaturas indicadas en la gráfica. Los ajustes están representados por las líneas sólidas luego de ajustar los valores experimentales a la ecuación 2.6.	18
2.13. Comparación entre transitorios de densidad corriente experimentales registrados en el sistema de carbono vítreo, CoCl_2 10^{-2} M y 1 M de NH_4Cl a un sobrepotencial de $\eta = -620$ mV a las temperaturas indicadas en la gráfica. Los ajustes están representados por las líneas sólidas luego de ajustar los valores experimentales a la ecuación 2.6.	19
2.14. Arriba la comparación entre los transitorios de densidad de corriente experimentales (O) en el sistema de carbono vítreo, CoCl_2 10^{-2} M y 1 M de NH_4Cl a diferentes sobrepotenciales mostrados en la gráfica y a 15 °C. Las líneas punteadas corresponden a los ajustes no lineales de los datos experimentales a la ecuación 2.6. Debajo se muestran las contribuciones individuales de la corriente debido al proceso de nucleación y crecimiento controlado por difusión (j_{3D-dc}) y la debida al proceso de reducción de protones (j_{PR}) a 15 °C y $\eta = -604$ mV.	20
2.15. Arriba la comparación entre los transitorios de densidad de corriente experimentales (O) en el sistema de carbono vítreo, CoCl_2 10^{-2} M y 1 M de NH_4Cl a diferentes sobrepotenciales mostrados en la gráfica y a 40 °C. Las líneas punteadas corresponden a los ajustes no lineales de los datos experimentales a la ecuación 2.6. Debajo se muestran las contribuciones individuales de la corriente debido al proceso de nucleación y crecimiento controlado por difusión (j_{3D-dc}) y la debida al proceso de reducción de protones (j_{PR}) a 40 °C y $\eta = -515$ mV.	21
2.16. Arriba la comparación entre los transitorios de densidad de corriente experimentales (O) en el sistema de carbono vítreo, CoCl_2 10^{-2} M y 1 M de NH_4Cl a diferentes sobrepotenciales mostrados en la gráfica y a 60 °C. Las líneas punteadas corresponden a los ajustes no lineales de los datos experimentales a la ecuación 2.6. Debajo se muestran las contribuciones individuales de la corriente debido al proceso de nucleación y crecimiento controlado por difusión (j_{3D-dc}) y la debida al proceso de reducción de protones (j_{PR}) a 60 °C y $\eta = -368$ mV.	22

2.17. Dependencia de A y N_0 con el sobrepotencial para diferentes temperaturas (mostradas en la gráfica) para la nucleación y crecimiento de cobalto en carbono vítreo. Los puntos corresponde a datos experimentales y las líneas punteadas se obtuvieron utilizando un ajuste exponencial, exceptuando a N_0 a 60 °C donde se usó un ajuste lineal.	23
2.18. Curva de Arrhenius para el coeficiente de difusión (D) del ion $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ extraídos a partir del análisis de los transitorios de densidad de corriente con la ecuación 2.6. La línea punteada es el ajuste lineal a los datos experimentales (cada punto es el promedio de tres mediciones).	24
2.19. Imágenes de SEM ($\times 10000$) registradas en las superficies de carbono vítreo luego de la electrodeposición de cobalto durante 20 s a diferentes temperaturas y sobrepotenciales: a) 10 °C y $\eta = -564$ mV y b) 60 °C y $\eta = -368$ mV. Los insertos muestran la misma superficie a mayor magnificación ($\times 50000$). c) EDS en las superficies de carbono vítreo a) y b), con otras obtenidas a 40 °C y $\eta = -480$ mV y 50 °C y $\eta = -520$ mV.	26
2.20. Imágenes de SEM (de arriba hacia abajo a: $\times 10000$, $\times 20000$ y $\times 50000$) tomadas en las superficies de carbono vítreo luego de la electrodeposición de cobalto durante 20 s a diferentes temperaturas como se indican en la figura.	27
3.1. Espectro UV-Vis de las nanopartículas de oro	35
3.2. Imágenes de SEM de una capa de AuNPs adsorbida electrostáticamente en la superficie de Si(111). a) 20000X y b) 100000X	36
3.3. Espectro UV-Vis de las nanopartículas de oro	37
3.4. Voltametría cíclica en el sistema Si(111)-AuNPs / 5.0 milliM CuSO_4 , 0.5 M H_2SO_4 . El barrido de potencial inició a 375 mV en dirección negativa a 5.0 mV s ⁻¹	38
3.5. Comparación de las gráficas corriente-recubrimiento correspondientes a la rama anódica (a) y la rama catódica (b) de la voltametría cíclica mostrada en la figura 3.4.	40
3.6. Comparación de los transitorios potenciostáticos de densidad de corriente experimentales (círculos) en el sistema Si(111)-AuNPs / 5.0 milliM CuSO_4 , 0.5 M H_2SO_4 . El potencial inicial fue de 400 mV y se hizo un salto a cada uno de los potenciales presentados en la gráfica, que están en la misma unidad. Las líneas sólidas corresponden a los ajustes no lineales realizados de acuerdo a la ecuación 3.3. En el inserto se muestran las contribuciones individuales del proceso de adsorción (i_{ad}) y de la nucleación bidimensional instantánea limitada por la incorporación de adátomos (i_{2D-LI}) para un potencial de 60 mV.	42
3.7. Variación del tiempo del máximo de corriente (a) en función del potencial para los transitorios de corriente presentados en la figura 3.6 y la dependencia del parámetro de ajuste k_4 obtenido mediante ajustes no lineales, al mismo grupo de transitorios, en función del potencial. Las rectas y ecuaciones corresponden a ajustes lineales realizados a los puntos.	43

3.8.	Densidad de carga de electrodeposición de Cu y su recubrimiento superficial correspondiente en función del potencial. En la figura se muestran las cargas debido a la nucleación bidimensional (cuadros), la corriente de adsorción (triángulos) y la corriente total (círculos), obtenidas de las ecuaciones 3.8 y 3.9 utilizando los parámetros reportados en la tabla 3.1.	44
3.9.	a) Comparación de datos experimentales (círculos) de transitorios potencioestáticos de corriente en el sistema Si(1 1 1)-AuNPs / 5.0 millim CuSO ₄ , 0.5 M H ₂ SO ₄ y del ajuste teórico no lineal a la ecuación 3.10 realizado a dichos datos (línea sólida). El salto de potencial se realizó desde 400 hasta -60 mV, también se muestran las contribuciones individuales de la corriente de adsorción, la nucleación bidimensional y la tridimensional. b) Transitorios de corriente para el mismo sistema con un salto de potencial de 400 a -60 mV (triángulos) y de 0 a -60 mV (círculos) con los ajustes teóricos de acuerdo a la ecuación 3.10 y 3.17 respectivamente.	46
4.1.	Transitorios potencioestáticos de corriente teóricos simulados a partir de la ecuación 4.10 con valores de $z = 1$, $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$, $D = 3 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $\nu = 0.01 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $C = 10^{-5} \text{ mol}^3 \text{ cm}^{-1}$, $A = 5 \text{ s}^{-1}$, $N_0 = 2 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$, $M = 107.87 \text{ g mol}^{-1}$ y $\rho = 10.47 \text{ g cm}^{-3}$. Los valores de ω están en la leyenda de la figura (rpm).	55
4.2.	Voltametría cíclica de plata sobre carbono vítreo en condiciones estacionarias a $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$. La línea amarilla es la voltametría cíclica medida en el mismo disolvente pero en ausencia de plata.	56
4.3.	Transitorios potencioestáticos de corriente en el sistema de Ag en solución acuosa de 10 mM AgNO ₃ . La línea amarilla muestra un transitorio en dicho sistema cuando hay ausencia de plata. Los transitorios experimentales están en azul y las líneas rojas son los ajustes realizados al modelo Scharifker y Mostany, los sobrepotenciales en mV aparece indicados en la gráfica.	57
4.4.	Transitorios potencioestáticos de corriente en el sistema de Ag en solución acuosa de 10 mM AgNO ₃ bajo condiciones de convección forzada. Los transitorios experimentales están en azul y las líneas rojas son los ajustes realizados a la ecuación 4.10. Las velocidades de rotación (rpm) aparecen indicados en la gráfica.	58
5.1.	Comparación a diferentes temperaturas, de los estudios de velocidad realizados por voltametría cíclica a 20 mV s^{-1} , en el sistema carbono vítreo/ $5 \times 10^{-3} \text{ M AgNO}_3$, en cloruro de colina y urea DES con una relación molar 1:2. El recuadro corresponde a la zona catódica.	66
5.2.	Los voltamogramas cíclicos se ejecutan a una velocidad de exploración de 20 mV s^{-1} , en el sistema carbono vítreo/ $5 \times 10^{-3} \text{ M AgNO}_3$, en el cloruro de colina y urea DES a una relación molar de 1: 2, a 70°C . La respuesta mostrada incluye la del blanco y del experimento (a) con la resta correspondiente (b).	67
5.3.	Gráficos de la corriente vs η a diferentes temperaturas.	68

5.4.	Comparación a diferentes temperaturas, de los estudios de velocidad de barrido para voltametría cíclica en la zona catódica y su correspondiente análisis de la corriente de pico catódico en función de $v^{1/2}$, en el sistema carbono vítreo/ 5×10^{-3} M AgNO_3 , en el cloruro de colina y urea DES a una relación molar de 1: 2 en: (a) y (b) 50°C , (c) y (d) $^\circ\text{C}$ y (e) y (f) $^\circ\text{C}$	69
5.5.	Transitorios potencioestáticos de corriente experimentales a -750 mV, en el sistema carbono vítreo/ 5×10^{-3} M AgNO_3 , en cloruro de colina y urea DES a una relación molar 1:2 a 70°C , donde están incluidos la respuesta en blanco, el experimental y la substracción correspondiente.	70
5.6.	Comparación a diferentes temperaturas de transitorios potencioestáticos de corriente experimentales a -750 mV, en el sistema carbono vítreo/ 5×10^{-3} M AgNO_3 , con cloruro de colina y urea DES como medio a una relación molar 1:2.	71
5.7.	Comparación de forma de transitorios potencioestáticos de corriente experimentales a diferentes temperaturas, registrados a -750 mV, superponiéndolos en las gráficas teóricas adimensionales.	72
5.8.	Comparación de transitorios potencioestáticos de corriente experimentales registrados a -750 mV, a diferentes temperaturas en el sistema carbono vítreo/ 5×10^{-3} M AgNO_3 , soportados en DES formado por cloruro de colina y urea como medio a una relación molar 1:2, con sus respectivos ajustes teóricos de acuerdo al modelo de Scharifker y Mostany.	73
5.9.	Familia de transitorios potencioestáticos de corriente experimentales a -750 mV y 70°C , variando la velocidad de rotación del RDE, en el sistema carbono vítreo/ 5×10^{-3} M AgNO_3 , en el DES formado por cloruro de colina y urea como medio a una relación molar de 1:2.	75
5.10.	Imágenes de electrones secundarios obtenidas de SEM de las muestras producidas aplicando -750 mV en el DES formado por cloruro de colina y urea como medio a una relación molar de 1:2, después de 90 s. (a) 50°C , (b) 60°C y (c) 70°C . (d) Análisis de composición correspondiente a la muestra a 70°C	76
5.11.	Imágenes de electrones secundarios obtenidas de SEM de las muestras tratadas a -750 mV en el DES formado por cloruro de colina y urea como medio a una relación molar 1:2, a 70°C durante 90 s. (a) 100 rpm, (b) 300 rpm y (c) primer plano a 300 rpm. (d) Análisis de composición de la muestra procesada a 300 rpm.	77
6.1.	Molécula de 1-etil-2,3-dimetilimidazolio bis(trifluorometilsulfonil)imida.	83
6.2.	Blancos obtenidos en la voltametría cíclica de HClO_4 0.1 M sobre Pt monocristalino a $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$. La línea roja corresponde a Pt(1 1 1), la negra a Pt(1 0 0) y la azul a Pt(1 1 0).	84
6.3.	Voltametría cíclica del líquido iónico sobre Pt(1 0 0) a $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$	85
6.4.	Blancos obtenidos en la voltametría cíclica del líquido iónico sobre los planos base de Pt monocristalino.	86

6.5. Voltametría de plata en líquido iónico sobre Pt(1 1 1) a $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$. El potencial inicial fue 0.15 V y el primer barrido fue en sentido catódico.	87
6.6. Transitorios potencioestáticos de corriente experimentales (O) y los ajustes al modelo Scharifker-Mostany (rojo) a los potenciales (mV) indicados en la gráfica. . . .	88
6.7. Voltametría de plata en líquido iónico sobre Pt(1 0 0) a $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$. El potencial inicial fue 0.15 V y el primer barrido fue en sentido catódico.	89
6.8. Voltametría de plata en líquido iónico sobre Pt(1 0 0) a $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$. El potencial inicial fue 0.15 V y el primer barrido fue en sentido anódico, se fue variando el límite catódico de más positivo a menos positivo.	89
6.9. Voltametrías de plata en líquido iónico sobre Pt(1 0 0) a diferentes velocidades de barrido. El potencial inicial fue 0.15 V y el primer barrido fue en sentido anódico. . .	90
6.10. Voltametrías de plata en líquido iónico sobre Pt(1 0 0) a diferentes velocidades de barrido. El potencial inicial fue 0.15 V y el primer barrido fue en sentido anódico. . .	91
6.11. Voltametrías de plata en líquido iónico sobre Pt(1 0 0) a diferentes velocidades de barrido. El potencial inicial fue 0.15 V y el primer barrido fue en sentido anódico. . .	92
6.12. Voltametrías de plata en líquido iónico sobre Pt(1 0 0) a diferentes velocidades de barrido. El potencial inicial fue 0.15 V y el primer barrido fue en sentido anódico. . .	93

Índice de tablas

2.1. Variación de la densidad de corriente de intercambio (j_0) y el coeficiente de transferencia electrónica (α) con la temperatura, obtenida del análisis de las curvas de Tafel de la figura 2.7 y usando la ecuación	13
3.1. Coordenadas de máximos de corriente y parámetros de ajuste obtenidos a partir ajustes no lineales a la ecuación 3.3 para los transitorios experimentales de la figura 3.6. El error de los cálculos se obtuvo al realizar tres mediciones para cada potencial. La carga se obtuvo mediante la integración de la rama anódica de la voltametría cíclica en la figura 3.4.	43
3.2. Parámetros de adsorción y nucleación obtenidos de ajustes no lineales a las ecuaciones 3.10 y 3.17 de los transitorios experimentales presentados en la figura 3.9. .	47
4.1. Parámetros cinéticos calculados a 0 rpm para transitorios de corriente a diferentes potenciales.	56
4.2. Parámetros cinéticos calculados a 0 rpm para transitorios de corriente a diferentes potenciales.	57
5.1. Densidad de corriente de intercambio en función de la temperatura.	68
5.2. Parámetros cinéticos y termodinámicos de Ag^+ como función de la temperatura en el DES formado por cloruro de colina y urea como medio a una relación molar de 1: 2, derivado del análisis de los transitorios de corriente potencioestáticos experimentales.	74
5.3. Viscosidad cinemática del DES en función de la temperatura, a partir de estudios hidrodinámicos.	75
6.1. Parámetros cinéticos de los transitorios potencioestáticos de corriente de la figura 6.6.	88
6.2. Cargas asociadas al proceso de reducción a subpotenciales y la oxidación del mismo, como se muestran en la figura 6.12.	93

Capítulo 1

Objetivos e introducción

1.1. Objetivo General

Estudiar el efecto de la estructura y energía superficial del sustrato sobre los procesos de nucleación y crecimiento de metales en solventes próticos y apróticos, mediante el uso de modelos establecidos y modelos propuestos en este trabajo, que describan los mecanismos correspondientes a cada sistema y comparando las predicciones de los modelos con resultados físicos obtenidos mediante técnicas independientes.

1.2. Objetivos específicos

1.2.1. Deposición de cobalto con reacciones concomitantes

- Determinar A , N_0 y la constante de velocidad para la reducción de protones en la deposición de cobalto a diferentes potenciales y temperaturas.
- Caracterizar las superficies donde se formaron los depósitos mediante microscopía electrónica de barrido

1.2.2. Deposición de cobre a subpotenciales

- Determinar, mediante ajustes a modelos fisicoquímicos de formación de nuevas fases, la dependencia de la corriente con el tiempo para elucidar el mecanismo de electrodeposición del cobre sobre las nanopartículas de oro.
- Evaluar mediante la isoterma de Frumkin la energía de interacción entre los átomos de cobre electroformados en la superficie del oro.
- Analizar mediante el mecanismo de electrodeposición a potenciales donde ocurre una transición de deposición a subpotenciales a deposición a sobrepotenciales.

- Caracterizar las superficies donde se formaron los depósitos mediante microscopía electrónica de barrido

1.2.3. Deposición de plata en solución acuosa bajo convección forzada

- Proponer un modelo que describa el mecanismo de nucleación y crecimiento de plata sobre carbono vítreo a diferentes velocidades de barrido con un electrodo de disco rotatorio.

1.2.4. Deposición de plata en DEP

- Determinar la influencia de la temperatura en la electrodeposición de plata en un DEP en condiciones estáticas.
- Obtener parámetros cinéticos del solvente y del proceso de electrodeposición a partir de análisis mediante técnicas hidrodinámicas.
- Caracterizar las superficies donde se formaron los depósitos mediante microscopía electrónica de barrido

1.2.5. Deposición de metales sobre platino en un líquido iónico

- Obtener los parámetros A y N_0 para electrodeposición de plata, cobre y plomo sobre superficies de Pt(111), Pt(110), Pt(100) y Pt(hkl) de terrazas de tamaño variable.
- Evaluar el rol de los sitios activos sobre el proceso de nucleación y crecimiento.
- Estudiar los fenómenos de electrodeposición a subpotenciales que ocurran sobre las superficies.

1.3. Justificación

La estructura de la superficie donde se lleve a cabo un proceso de nucleación resulta determinante en el comportamiento y resultado del experimento. Generalmente tanto la estructura como la extensión de las superficies electroquímicas quedan fuera del conocimiento del investigador, siendo su influencia un misterio en los procesos de medición. Trabajar con superficies regulares en solventes que así lo permitan puede arrojar luz sobre estos detalles y así mejorar notablemente la comprensión de la interacción de las especies con la superficie. De igual forma, elaborar un método para determinar la superficie electroactiva de los sustratos utilizados solo aporta mayor profundidad al conocimiento que se tiene de las superficies y representa un punto de vital importancia en la interpretación de resultados experimentales. Al conocer la influencia del relieve superficial, la estructura atómica de la superficie y las dimensiones de esta se tendrá conocimiento que puede

usarse para diseñar sustratos especiales que optimicen los procesos de electrodeposición a escala industrial.

Otro aspecto importante en procesos de nucleación de metales es de las reacciones concomitantes; los casos en que los procesos de electrodeposición ocurren sin reacciones secundarias son en realidad un caso especial. La mayoría de los metales se reducen al mismo tiempo que ocurre la reducción de protones en soluciones acuosas y la misma situación ocurre frecuentemente con otras especies en diferentes solventes. Al conocer exactamente el mecanismo mediante el que ocurren estas reacciones simultáneas se pueden calcular las condiciones óptimas en las cuales se pueden llevar a cabo estos procesos para obtener un resultado previamente deseado. Por esto resulta importante utilizar los modelos disponibles para el estudio de estas reacciones y así estudiar la influencia del cambio de condiciones como la temperatura en la respuesta del sistema ante potenciales fijos. Lograr obtener un formalismo teórico para este tipo de reacciones permitirá diseñar procesos en los que la generación de hidrógeno no sea un obstáculo inhabilitante para obtener nuevos materiales.

La convección forzada se aplica en muchos sistemas en los que el control difusivo limita de forma importante la velocidad de la reacción de electrodeposición, sin embargo, el estudio del proceso de nucleación tridimensional de metales con crecimiento controlado por difusión carece de un formalismo teórico que logre describir los transitorios potenciostáticos de corriente obtenidos en condiciones de convección forzada. Utilizando un modelo propuesto se puede obtener información cinética y termodinámica fundamental para la comprensión del mecanismo mediante el que ocurre la nucleación y crecimiento de metales, tanto en soluciones acuosas como en disolventes apróticos, a diferentes temperaturas. Al tener un modelo exacto que describa el proceso mencionado, éste puede ser completamente controlado para su posterior uso en modificación de superficies y obtención de distintos materiales con una nanoestructura específica, empleando métodos eficientes, económicos y de alta rapidez de reacción.

1.4. Productos de la investigación

Durante la realización de este proyecto se logró realizar dos publicaciones en revistas científicas indexadas:

- M. Romero-Romo, J. Aldana-González, L.E. Botello, M.G. Montes de Oca, M.T. Ramírez-Silva, S. Corona-Avendaño, M. Palomar-Pardavé, Electrochemical nucleation and growth of Cu onto Au nanoparticles supported on a Si (111) wafer electrode, *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 791 (2017) 1–7.
- M. Palomar-Pardavé, J. Aldana-González, L.E. Botello, E.M. Arce-Estrada, M.T. Ramírez-Silva, J. Mostany, M. Romero-Romo, INFLUENCE OF TEMPERATURE ON THE THERMODYNAMICS AND KINETICS OF COBALT ELECTROCHEMICAL NUCLEATION AND GROWTH, *Electrochimica Acta*. 241 (2017) 162–169.

1.5. Resumen

La electrodeposición de metales ha sido de vital importancia en diferentes industrias a nivel mundial, pero en décadas recientes ha sido la base de industrias de alta tecnología como la de fabricación de circuitos integrados y la de recubrimientos metálicos avanzados. Pese a haber sido utilizada durante siglos, el avance científico sobre los mecanismos mediante los que ocurre ha sido relativamente lento comparado al avance de sus aplicaciones debido a la dificultad de estudiar los procesos que ocurren a escalas atómicas sobre las superficies de los sustratos utilizados y también en el entorno de las mismas. En este trabajo se consideraron algunos de los aspectos principales involucrados en la línea de investigación de la electrodeposición de metales como la temperatura del sistema en que ocurre la reacción, la naturaleza prótica o aprótica del disolvente, el nivel de ordenamiento de la superficie, la presencia de reacciones secundarias y la presencia o ausencia de condiciones convectivas en el transporte de materia en solución.

En el capítulo dos se discutieron las reacciones concomitantes en la reducción de metales; la mayoría de las reacciones de electrodeposición de metales ocurre en simultáneo con alguna reacción secundaria sobre el sustrato de trabajo o sobre los núcleos metálicos que empiezan a formarse y a crecer. Palomar-Pardavé y colaboradores desarrollaron un modelo teórico capaz de describir la respuesta de tales sistemas ante las perturbaciones potenciostáticas aplicadas, que permiten controlar y optimizar procesos como la síntesis electroquímica de nanopartículas. Dicho modelo se usó para estudiar la influencia de la temperatura en la reacción de deposición de cobalto, metal sobre el cual ocurre la reducción de los protones presentes en solución acuosa. La reducción de protones ha impedido el estudio electroquímico de muchos metales de transición debido a que interfiere con las técnicas regulares de medición. Se mostró cómo se pueden separar las contribuciones de ambos procesos que resultan en una señal electroquímica individual, y de allí se obtuvieron parámetros cinéticos y termodinámicos como la energía de activación del proceso de difusión cuyo cálculo resultó en $27.9(\pm 0.3) \text{ kJ mol}^{-1}$. El proceso de reducción de protones aumenta rápidamente con la temperatura y en general no afecta directamente la dependencia de la velocidad de nucleación (A) y la densidad numérica de sitios activos (N_0) con el sobrepotencial. Mediante análisis de microscopía electrónica de barrido se comprobó que al aumentar la temperatura los núcleos de cobalto son de mayor tamaño pero recubren un porcentaje menor de la superficie.

En el capítulo tres se describe el estudio de la electrodeposición de cobre sobre nanopartículas de oro; las nanopartículas de metales han resultado ser catalizadores muy efectivos y prometedores para un gran número de procesos haciendo que el conocimiento fundamental sobre todo lo relativo a dichas partículas sea de vital importancia científica. Al estudiar detenidamente el mecanismo de electrodeposición de cobre sobre las nanopartículas de oro se encuentra que ocurre mediante un proceso de adsorción tipo Langmuir que puede describirse de acuerdo a una isoterma de Frumkin, con la que se determinó que las interacciones entre la especie oxidada y la reducida sobre el electrodo no son despreciables y deben tomarse en cuenta para describir las curvas potenciodinámicas del proceso de electrodeposición. También se encontró que al partir de un potencial UPD a un sobrepotencial (OPD) la electrodeposición ocurre mediante un proceso mixto UPD-OPD que involucra la formación de una capa de cobre y el crecimiento tridimensional de núcleos sobre la

misma. Este comportamiento no se observó cuando el potencial inicial se fijó en el potencial de equilibrio.

El capítulo cuatro se enfoca en la propuesta y análisis crítico de un modelo que describe los transitorios potenciostáticos de corriente bajo condiciones de convección forzada; para el estudio de sistemas electroquímicos mediante pulsos de potencial, la información disponible se reduce significativamente cuando el transporte de masa tiene una componente de convección. Existen algunos modelos que describen el caso límite en que la convección es de magnitudes elevadas pero no en la mayoría de los casos en los que hay curvas más complejas que involucran un máximo de corriente. Utilizando una ecuación propuesta se logró reproducir a cabalidad los transitorios completos a diferentes potenciales y velocidades de rotación. Luego se indagó en las bases del modelo, ya que el mismo parece sobrestimar la influencia del coeficiente de difusión o experimentalmente está ocurriendo un proceso que el modelo no toma en cuenta. Esto se evidencia en la disminución del máximo de corriente al aumentar la velocidad de rotación y en la estimación de la propia velocidad que resulta ajustar mejor con números más bajos.

En el capítulo cinco se estudió la influencia de la temperatura y de la convección forzada en solventes eutécticos profundos; tras realizar voltametrías cíclicas y cronoamperometrías a diferentes temperaturas se encontró que en el rango entre 50 y 60 °C el proceso de nucleación y crecimiento de plata ocurre sin ser afectado por la temperatura. Durante todos los experimentos se halló que seguía un mecanismo de nucleación tridimensional con crecimiento controlado por difusión. Al realizar experimentos hidrodinámicos e hidrostáticos en el mismo sistema eutéctico profundo se logró medir por primera vez la viscosidad cinemática de la mezcla cloruro de colina:urea en proporción 1:2 para las temperaturas mencionadas. Mediante imágenes de SEM se pudo determinar que al aumentar la temperatura aumenta la cantidad de núcleos formados sobre la superficie de carbono vítreo y que al imponer condiciones hidrodinámicas la morfología del depósito pasó de ser núcleos bien definidos a tener geometrías irregulares.

En el último capítulo se analizaron distintos resultados obtenidos de electrodeposición de plata sobre platino monocristalino; la investigación de reducción de metales sobre superficies bien definidas de platino en líquidos iónicos resulta muy prometedora debido a que se pueden realizar modelos sencillos que describan las interacciones entre la especie a depositar y la superficie de trabajo. Durante el trabajo no se pudo trabajar con Pt(110) ya que la adsorción de CO, necesaria para mantener el orden superficial y evitar la adsorción de oxígeno, terminó por romper el orden de la superficie de dicho electrodo monofacetado. En Pt(111) se lograron obtener resultados típicos para la reducción de plata y estos se analizaron mediante los formalismos conocidos de nucleación y crecimiento, obteniéndose una energía de formación del núcleo crítico de $\Delta G^* \cong 2 \times 10^{-20}$ J y un tamaño de núcleo crítico de $n^* = 0$, los cuáles son resultados típicos. También se midió una $j_0 \cong 31.25 \mu\text{A cm}^{-2}$ y $\alpha = 0.35$. Al trabajar en el electrodo de Pt(100) se encontró un proceso de UPD que a ser analizado mediante los formalismos conocidos para voltametrías cíclicas y cronoamperometrías, no pudo ser descrito ni comprendido. Se espera que en futuros proyectos se investiguen estos procesos a profundidad.

Capítulo 2

Deposición de cobalto con reacciones concomitantes

2.1. Introducción

Durante la última década se ha demostrado la utilidad de las nanopartículas de cobalto en aplicaciones muy importantes; entre ellas destacan la reacción de evolución de hidrógeno[1], materiales novedosos para capacitores electroquímicos[2], la detección de aminoácidos[3], la catálisis para oxidación de hidracina[4], la determinación electrocatalítica de la clorpromazina[5], la degradación del colorante naranja de metilo[6] y como cátodo para celdas de combustible microbianas[7]. Entre los distintos métodos para formar nanopartículas de cobalto, destacan los métodos electroquímicos, los cuáles presentan la ventaja de poder modificar directamente las superficies de trabajo[8, 9]. Los métodos potenciostáticos para sintetizar nanopartículas de este metal en diferentes superficies son especialmente útiles y han sido los métodos de preferencia para los estudios fundamentales de nucleación y crecimiento de cobalto en diferentes sustratos[10-24]. En los estudios mencionados se ha analizado la influencia de diferentes parámetros físicos sobre los mecanismos de nucleación, algunos de estos parámetros son: el sobrepotencial de deposición[10-12], la esfera de coordinación del cobalto[13, 24], el pH[18, 20], la concentración de cobalto[18], la velocidad de barrido de potencial[10, 13, 18], agitación con ultrasonido[15], cambios en el sustrato usado[16, 17, 22, 23], cambios de temperatura[18, 20, 21] y reacciones concomitantes con la electrodeposición, tales como, reducción de nitratos[14] y protones[19]. Entre estos estudios, los que analizan la influencia de la temperatura reportan resultados contradictorios; Grujicic y Pesic[18] encontraron que la temperatura no tiene efectos significativos en el mecanismo de nucleación, Santos y colaboradores[21] concluyeron que las altas temperaturas causan un aumento del área superficial disponible para la reacción de evolución de hidrógeno, mientras que Kongs-tein y colaboradores[20] encontraron que al aumentar la temperatura se reduce la magnitud del sobrepotencial necesario para que inicie el proceso de electrodeposición.

A pesar de las diferencias entre los resultados con respecto a la influencia de la temperatura, los estudios coinciden en que la reacción de evolución de hidrógeno, que a los potenciales de trabajo

ocurre en los núcleos de cobalto, juega un papel muy importante durante el crecimiento de los mismos. Sin embargo, el análisis de los transitorios potencioestáticos de densidad de corriente se ha realizado con formalismos que no consideran la presencia simultánea de reacciones ocurriendo sobre la superficie de dichos núcleos en crecimiento. Es por esto que en este trabajo se estudió de nuevo la influencia de la temperatura sobre el mecanismo de electrodeposición de cobalto usando el formalismo desarrollado por Palomar-Pardavé y colaboradores[19], el cual es capaz de describir transitorios potencioestáticos de densidad de corriente generados por la formación electroquímica de una fase con crecimiento tridimensional controlado por difusión en conjunto con una reacción de reducción que ocurre en la superficie de los núcleos en crecimiento. De esta manera se espera obtener conocimiento más extenso sobre los mecanismos a diferentes temperaturas y relacionarlos con aspectos cinéticos y termodinámicos del proceso en cuestión.

2.2. Método Experimental

Para los experimentos relacionados a este sistema se utilizó una celda enchaquetada de tres electrodos, la misma también contó con un capilar mediante el cual se burbujeó nitrógeno en la disolución para desplazar el oxígeno disuelto y mantener una atmósfera de nitrógeno sobre la misma. La temperatura de la celda se controló con un recirculador Lauda RMS en conjunto con un baño de agua RM6; el equipo puede controlar la temperatura con una estabilidad de ± 0.02 °C. Como electrodo de trabajo se utilizó un disco de carbono vítreo con un área expuesta de 0.1963 cm^2 . El contraelectrodo fue una barra de grafito y se utilizó un electrodo de plata/cloruro de plata (BASi MF-2021) como electrodo de referencia. Antes de cada medición la superficie del electrodo fue pulida con alúmina de hasta $0.05\text{ }\mu\text{m}$ en tela de microfibra (Buehler).

La electrodeposición de cobalto se estudió a partir de una solución acuosa que contenía 10^{-2} M de cloruro de cobalto y 1 M de cloruro de amonio (pH=4.66), mediante voltametría cíclica y cronoamperometría. En esta condición de pH la especie predominante es el complejo hexaacuo cobalto (II)[13]. Utilizando el baño térmico se mantuvo la solución en el siguiente rango de temperaturas: 10, 15, 20, 30, 45, 50 y 60 °C. Al modificar la temperatura puede ocurrir un cambio significativo en las constantes de equilibrio de las especies en solución, resultando en una especie predominante diferente. Por lo que se realizaron diagramas de predominio de las especies a diferentes temperaturas utilizando el software MEDUSA y la base de datos HYDRA.

Todas las soluciones se prepararon con agua desionizada y reactivos de grado analítico. El potencial se controló con un potencióstato EG&G PAR 273 conectado a una computadora con el software EG&G M270. Los depósitos obtenidos se caracterizaron con un microscopio electrónico de barrido (SEM) JEOL-JSM-6300 acoplado a un detector de espectrometría de dispersión de energía de Rayos X (EDS) para ayudar a conocer la composición química aproximada de las muestras.

2.3. Resultados y discusión

2.3.1. Equilibrio de especies en solución

Para mostrar el efecto de la temperatura en la distribución de complejos en solución en el baño electrolítico utilizado, se obtuvieron diagramas de predominio para el sistema a 25 y 60 °C. Para el diagrama de distribución a 60 °C se utilizaron las constantes termodinámicas reportadas por Nazari y Asselin[25]. Los diagramas que muestran todas las especies en solución se observan en las figuras 2.1 y 2.2, donde puede apreciarse que a pesar de que en condiciones de $\text{pH} > 5$ existan varias especies en cantidades similares, al pH seleccionado para trabajar la especie $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ existe en una concentración mucho más alta que la del resto del moléculas a ambas temperaturas. La siguiente especie formada a valores de pH cercano a 5 es el CoNH_3^{2+} , por lo que se puede estudiar la fracción de total de dicha especie y la fracción total de $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ en todo el rango de pH para ambas temperaturas y observar si existen simultáneamente. Ese estudio se presenta en las figuras 2.3 y 2.4, donde se observa que el cambio de temperatura realizado no afecta al rango de pH en el que las especies de interés predominan y también que a $\text{pH}=4.66$ casi el 100 % de Co (II) se encuentra en forma de $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$.

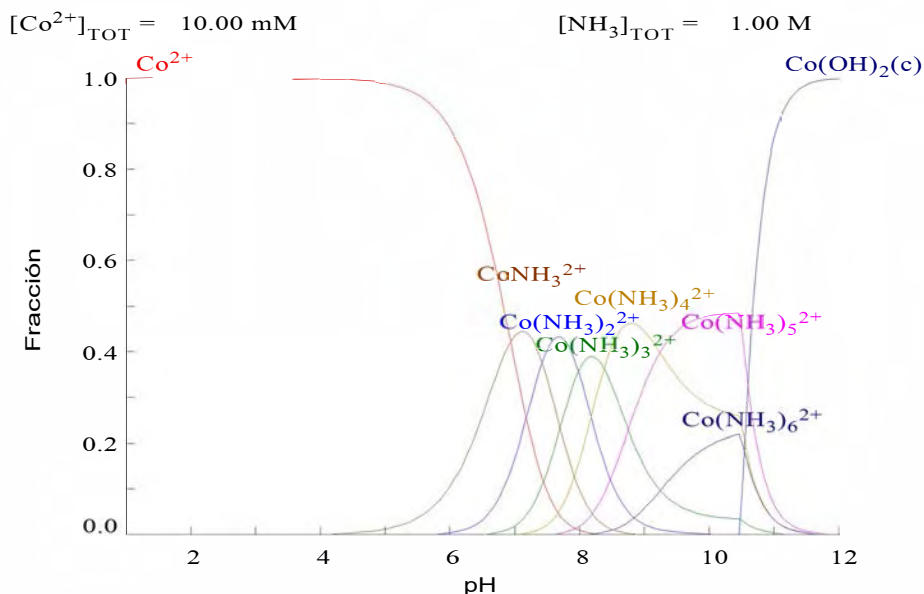


Figura 2.1. Diagrama de predominio de especies de Co(II) a 25 °C en una solución de CoCl_2 10^{-2} M y 1 M de NH_4Cl .

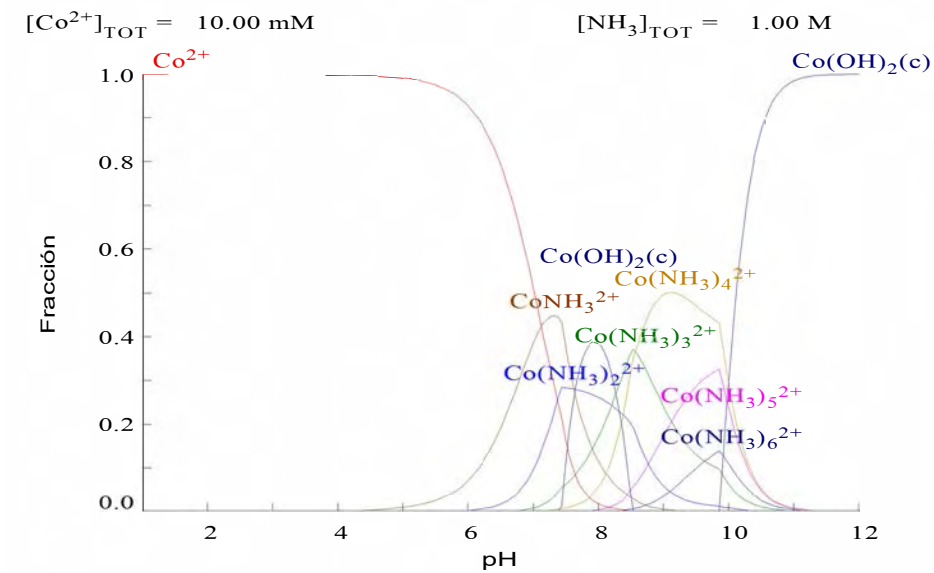


Figura 2.2. Diagrama de predominio de especies de Co (II) a 60 °C en una solución de CoCl_2 10^{-2} M y 1 M de NH_4Cl .

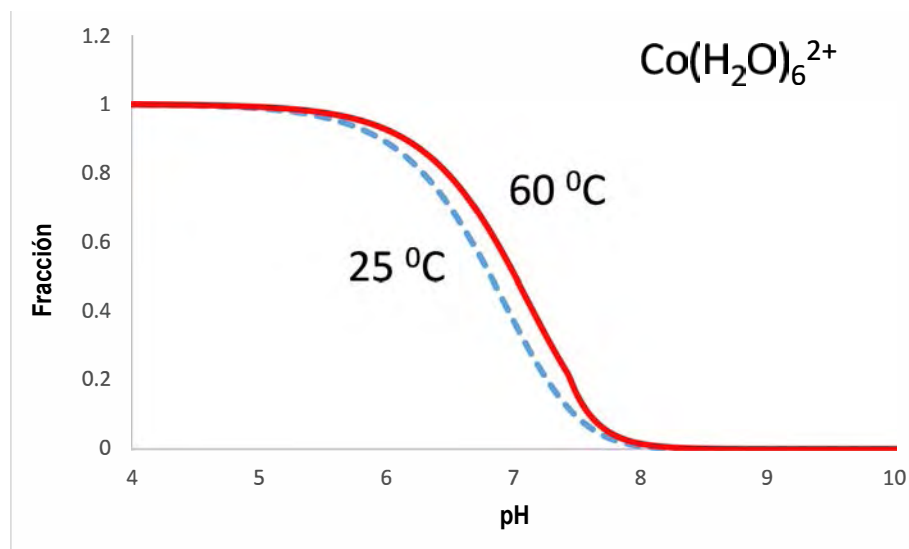


Figura 2.3. Fracción de $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ para el rango de pH a trabajar, a temperaturas de 25 y 60 °C.

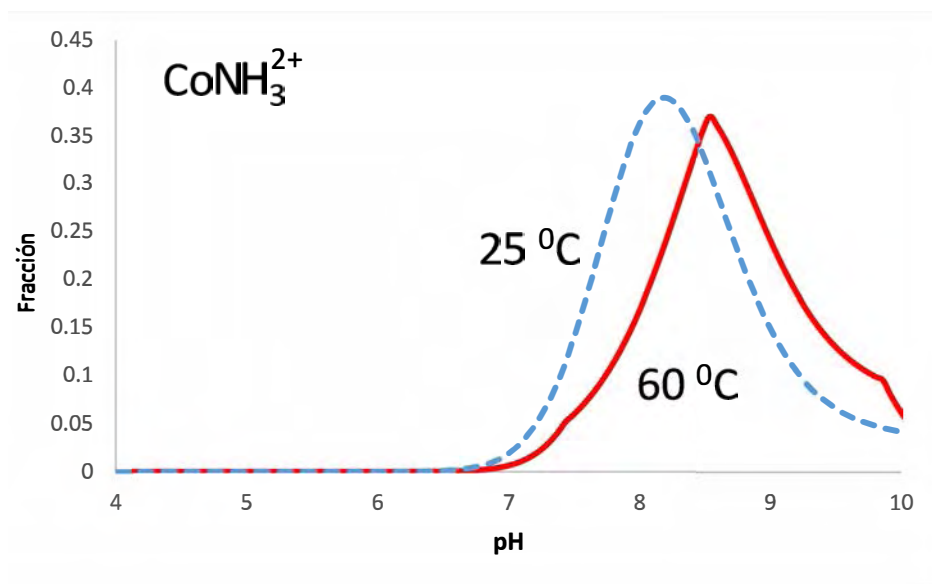


Figura 2.4. Fracción de CoNH_3^{2+} para el rango de pH a trabajar, a temperaturas de 25 y 60 °C.

2.3.2. Voltametrías cíclicas

En la figura 2.5 se muestra una voltametría cíclica medida durante la reducción y oxidación de cobalto. Como es de esperarse, durante el barrido anódico inicial no se observa ninguna corriente hasta que se alcanza el sobrepotencial necesario para que ocurra la reducción del metal[26]. La formación de núcleos de cobalto termodinámicamente estables sobre la superficie de carbono vítreo precede siempre al crecimiento de los mismos, por lo que se deben hacer consideraciones energéticas antes de analizar las voltametrías cíclicas. Como referencia al potencial necesario para el proceso de formación de núcleo se toma el potencial de equilibrio (E_{eq}) en el cual la reacción de reducción de $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ a $\text{Co}(0)$ ocurre a la misma velocidad de que su reacción inversa, este potencial dependerá de la concentración del complejo y de la temperatura del sistema. La reducción del complejo de cobalto sobre carbono vítreo requiere un potencial catódico de mayor magnitud; la diferencia entre este potencial y E_{eq} puede expresarse como sobrepotencial de nucleación ($\eta_{nucleación}$). En la figura 2.5 puede verse la diferencia entre $\eta_{nucleación}$, donde empieza el proceso de reducción evidenciado por un aumento en la magnitud de la corriente medida, y E_{eq} , donde se aprecia un sobrecruce. Al seguir aumentando el sobrepotencial se observa un pico de densidad corriente catódica que se encuentra directamente asociado al proceso de nucleación y crecimiento controlado por difusión del cobalto[10-12, 18] además de la reducción de hidrógeno que empieza a ocurrir aunque no es aparente en esta figura.

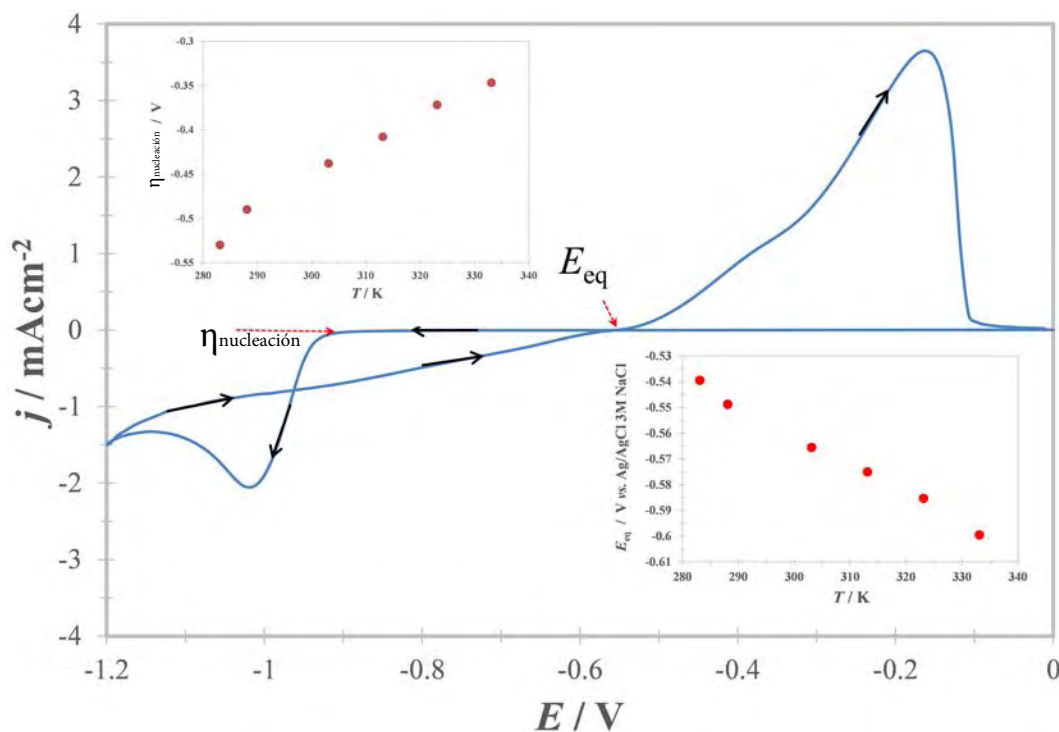


Figura 2.5. Resultado típico de una voltametría cíclica en el sistema de carbono vítreo, CoCl_2 10^{-2} M y 1 M de NH_4Cl a 40°C . El barrido de potencial empezó a 0 mV y en dirección negativa, tal y como se indica con las flechas, a 20 mV s^{-1} . Los insertos muestran la dependencia del potencial de equilibrio (E_{eq}) del sistema $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}/\text{Co}$ (esquina inferior derecha) y del sobrepotencial de nucleación ($\eta_{nucleación}$) sobre carbono vítreo a partir de las voltametrías realizadas a diferentes temperaturas (esquina superior izquierda).

Al llegar al punto de inversión y realizar el barrido correspondiente, la corriente se mantiene negativa debido a que el potencial es mayor que el potencial de equilibrio, ocurriendo entonces el cambio de fase del cobalto sobre el metal ya formado, hasta que cruza a la medida anterior en un punto donde la densidad de corriente es cero, este punto es exactamente el potencial de equilibrio E_{eq} . Una vez superado el potencial de equilibrio, la corriente asciende hasta un pico de redisolución oxidativa tanto del cobalto previamente depositado como del hidrógeno reducido sobre el mismo.

En la figura 2.6 se muestran voltametrías cíclicas similares a la de la figura 2.5 pero bajo diferentes condiciones de temperatura. En el inserto superior de la figura 2.6 se pueden observar los valores de los cruces de donde se obtiene el potencial de equilibrio para cada temperatura. A partir de estos valores y de los potenciales en donde empezó a aumentar la corriente catódica para cada temperatura se logró obtener el correspondiente valor de $\eta_{nucleación}$. El potencial de equilibrio disminuyó linealmente con la temperatura, tal como lo predice la ecuación de Nernst, como se puede ver en el inserto derecho de la figura 2.5, mientras que la magnitud del sobrepotencial necesario para la nucleación disminuyó al aumentar la temperatura.

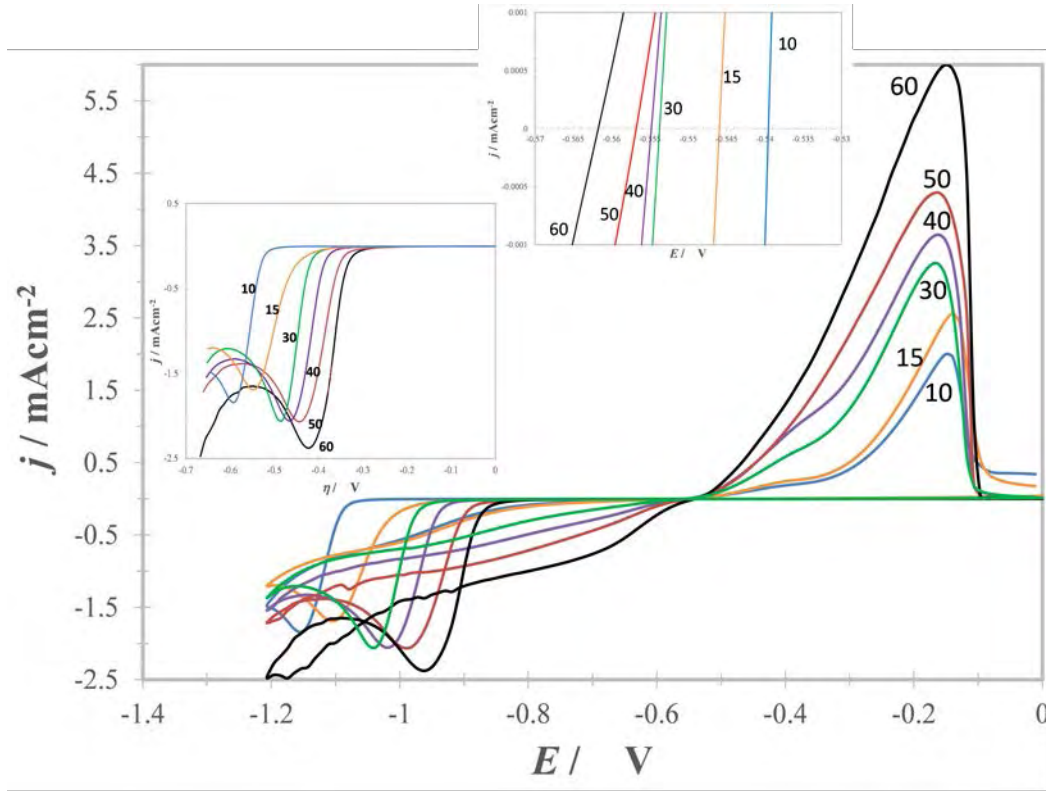


Figura 2.6. Voltametrías cíclicas en el sistema de carbono vítreo, CoCl_2 10^{-2} M y 1 M de NH_4Cl a diferentes temperaturas (en $^{\circ}\text{C}$) indicadas en la figura. Para todos los casos el barrido de potencial empezó a 0 mV y en dirección negativa a 20 mV s^{-1} . el inserto superior muestra un acercamiento a la región en donde el barrido inverso cruza eje de las abscisas, indicando el E_{eq} . El inserto de la izquierda muestra los sobrepotenciales en donde empieza el proceso de reducción de $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ sobre carbono vítreo para cada temperatura.

Cabe destacar que el potencial de equilibrio del sistema se ajustó para cada temperatura debido a que el electrodo de referencia también cambia de potencial (E) con la temperatura (T) según la siguiente correlación experimental:

$$E(\text{V}) = 0.2267 - 7 \times 10^{-4}T - 3 \times 10^{-7}T^2 - 2 \times 10^{-8}T^3 \quad (2.1)$$

Esta correlación es similar a la reportada por Bard y colaboradores[27] para el potencial estándar del electrodo Ag/AgCl en una solución de NaCl 1 M:

$$E^0(\text{V}) = 0.23695 - 4.8564 \times 10^{-4}T - 3.4205 \times 10^{-6}T^2 - 5.869 \times 10^{-9}T^3 \quad (2.2)$$

para $0 < T < 95^{\circ}\text{C}$

En la figura 2.7 se muestra la dependencia del logaritmo natural de la densidad de corriente con el sobrepotencial (curvas de Tafel). Los sobrepotenciales se obtuvieron de los barridos en dirección anódica de las voltametrías cíclicas mostradas en la figura 2.6. A partir de las ramas anódicas de las curvas de Tafel se obtuvieron los valores del coeficiente de transferencia electrónica (α) y de la densidad de corriente de intercambio (j_0), los valores se reportan en la tabla 2.1.

Tabla 2.1. Variación de la densidad de corriente de intercambio (j_0) y el coeficiente de transferencia electrónica (α) con la temperatura, obtenida del análisis de las curvas de Tafel de la figura 2.7 y usando la ecuación .

T/K	$F R^{-1} T^{-1} / V^{-1}$	$j_0 / \mu A cm^{-2}$	α
283.15	40.99	14.04 ± 0.02	0.766 ± 0.001
288.15	40.27	15.14 ± 0.03	0.733 ± 0.002
303.15	38.27	30.59 ± 0.06	0.704 ± 0.003
313.15	37.05	47.75 ± 0.06	0.694 ± 0.003
323.15	35.91	48.36 ± 0.08	0.692 ± 0.005
323.15	34.83	84.85 ± 0.08	0.653 ± 0.005

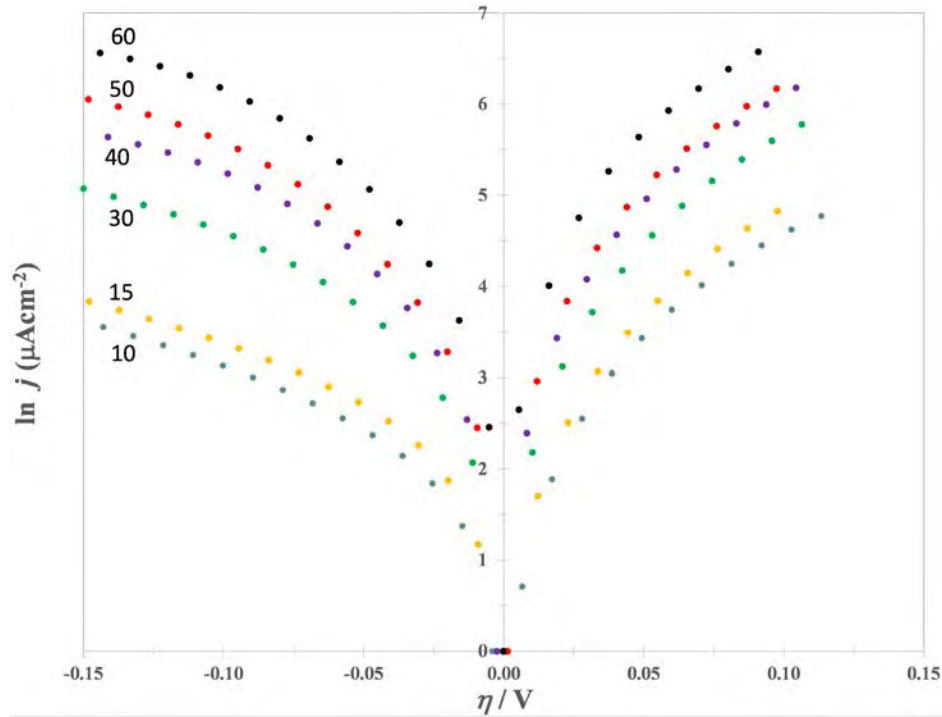


Figura 2.7. Curvas de Tafel en el sistema de carbono vítreo, $CoCl_2$ 10^{-2} M y 1 M de NH_4Cl a diferentes temperaturas (en °C) indicadas en la figura.

Las ramas analizadas fueron las anódicas debido a que a esos sobrepotenciales la contribución de la reacción de evolución de hidrógeno a la corriente es despreciable. Se siguió la aproximación de Tafel:

$$\ln |j| = \ln j_0 + (1 - \alpha) z F R^{-1} T^{-1} \eta \quad (2.3)$$

Donde j es la densidad de corriente, F es la constante de Faraday, R es la constante universal de los gases, T la temperatura, z es el número de electrones transferidos y η es el sobrepotencial.

Los ajustes de las ramas anódicas de las curvas de Tafel se presentan en la figura 2.8 donde puede observarse que los valores de α disminuyeron con la temperatura mientras que los de j_0 aumentaron. Aunque la dependencia de α con la temperatura es un tema controversial, existen varios

estudios experimentales que han confirmado el hecho de que sí ocurre[28, 29]. Koper[30] demostró la posibilidad teórica de observar un coeficiente de transferencia que dependa de la temperatura, mostrando que para una reacción simple de óxido-reducción en la que tanto los modos de esfera externa como de interna son reorganizados, el coeficiente de transferencia puede disminuir al aumentar la temperatura si la dinámica del solvente a través de la esfera externa es suficientemente lenta.

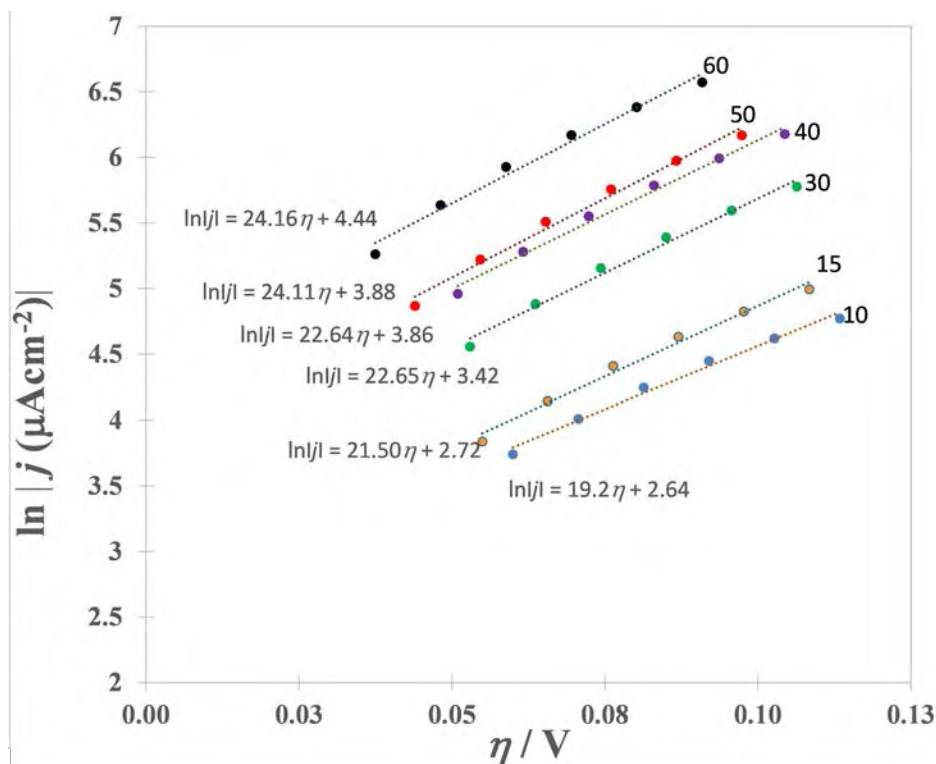


Figura 2.8. Ramas anódicas de las curvas de Tafel en el sistema de carbono vítreo, CoCl_2 10^{-2} M y 1 M de NH_4Cl a diferentes temperaturas (en °C) indicadas en la figura.

En lo que respecta a los valores de j_0 , Bertazzoli y Brito[11] reportaron un valor de $4.8 \mu\text{A cm}^{-2}$ para la electrodeposición de Co en un electrodo de carbono vítreo a partir de una solución de pH=6 con Co(II) 0.37 M a condiciones de temperatura ambiente, siendo este un valor ligeramente más bajo que el reportado a 10 °C en la tabla 2.1.

A partir de la pendiente de la curva de Arrhenius obtenida de la densidad de corriente en función de T^{-1} , graficado en la figura 2.9, la energía de activación para la reducción de cobalto es de $E^* = 27.9(\pm 0.3) \text{ kJ mol}^{-1}$, según la ecuación 2.4[31]. Este valor es más bajo que el reportado por Kongstein y colaboradores[20] de $78(\pm 18) \text{ kJ mol}^{-1}$ para la entalpía de activación de la deposición de cobalto en un electrodo de platino medida a partir de la variación de j_0 con la temperatura en un rango de 25-80 °C.

$$\frac{\partial \ln j_0}{\partial T^{-1}} = \frac{E^*}{R} \quad (2.4)$$

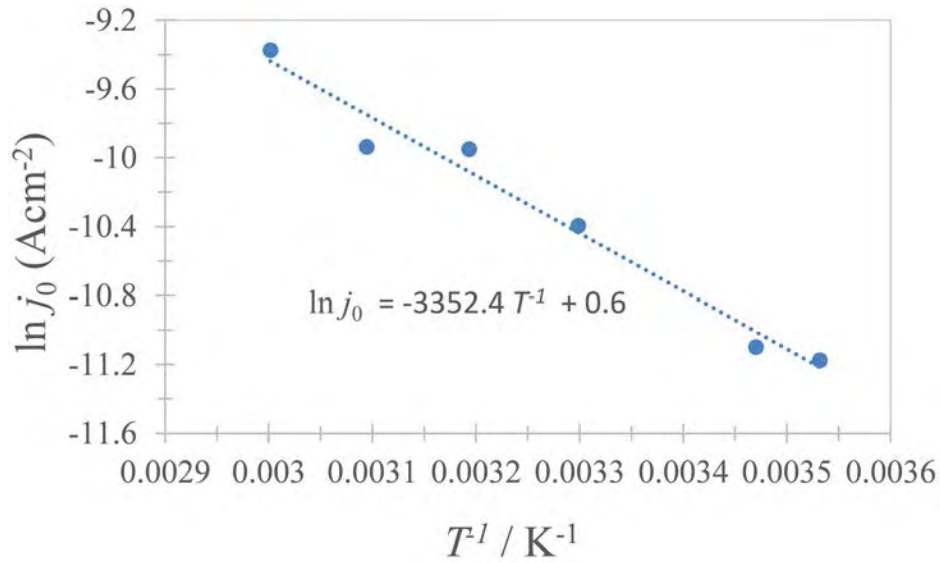


Figura 2.9. Curva de Arrhenius del logaritmo de la densidad de corriente de intercambio en función del inverso de la temperatura. Valores tomados de la tabla 2.1. La línea recta es el ajuste a los datos experimentales de acuerdo a la ecuación 2.4.

2.3.3. Estudio potencioestático

En la figura 2.10 se muestran familias de transitorios potencioestáticos de densidad de corriente obtenidos durante el proceso de nucleación y crecimiento de cobalto sobre carbono vítreo a diferentes temperaturas y sobrepotenciales. A primera vista estos transitorios son muy similares a los reportados comúnmente para sistemas simples de nucleación y crecimiento tridimensional controlado por transferencia de masa[26, 32-34]. Es particularmente útil hacer uso del modelo propuesto por Scharifker y Mostany[33], en el que analizando el valor máximo de densidad de corriente y el tiempo al que este ocurre, puede obtenerse información de la densidad numérica de sitios activos en la superficie del electrodo (N_0) y de la velocidad de nucleación por sitio activo (A). Los fenómenos de nucleación instantánea y progresiva expresados en el modelo de Scharifker y Hills son casos límite del modelo de Scharifker y Mostany, por lo que realizar los gráficos adimensionales de las familias de transitorios presentadas en la figura 2.10 permite ver si se encuentran dentro del comportamiento predicho por ambos modelos.

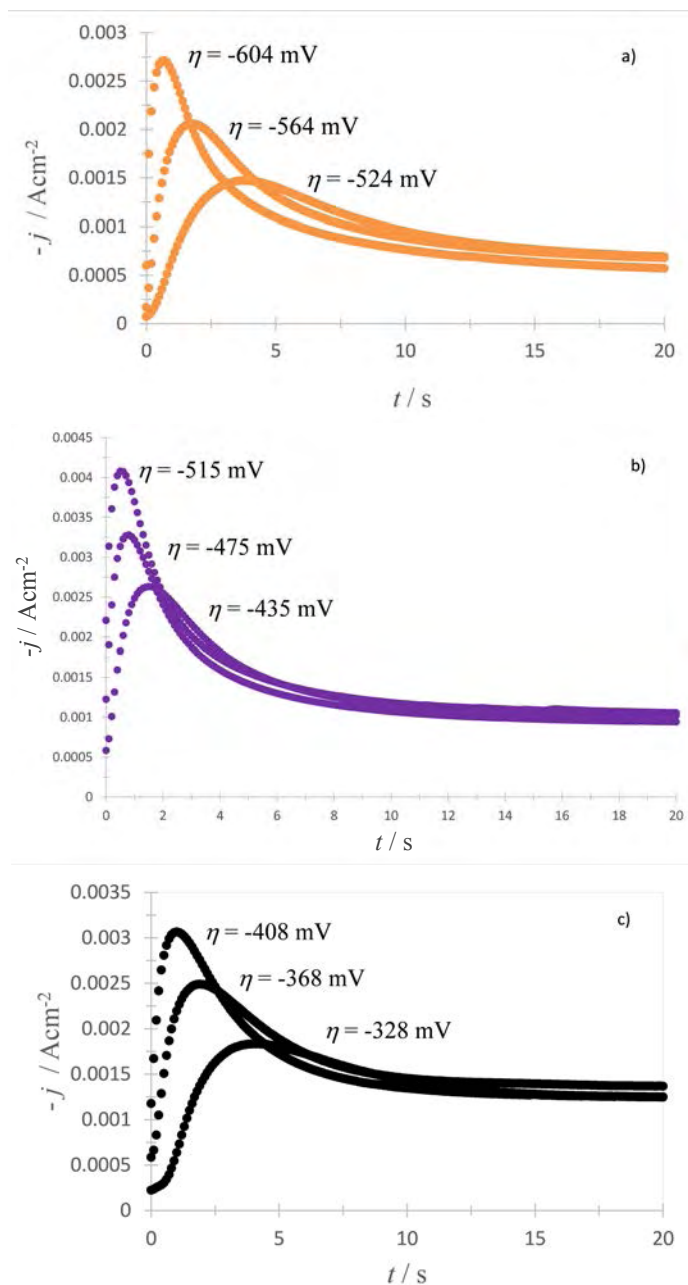


Figura 2.10. Familias de transitorios potenciostáticos de corriente en el sistema de carbono vítreo, CoCl_2 10^{-2} M y 1 M de NH_4Cl a temperaturas de a) 15, b) 40 y c) 60 °C. En todos los casos el pulso de potencial fue desde 0 V hasta los diferentes sobrepotenciales indicados en las gráficas.

En la figura 2.11 puede observarse que, especialmente a una temperatura de 60 °C, el modelo se desvía de lo predicho por las curvas adimensionales. Esto es señal de la presencia de una reacción ocurriendo simultáneamente a la electrodeposición de cobalto, por lo que se requiere utilizar el modelo propuesto por Palomar-Pardavé[19] para describir nucleación y crecimiento con reac-

ciones concomitantes. Este modelo permite obtener la desconvolución de la densidad de corriente total ($j(t)$) para obtener las contribuciones individuales debidas a la nucleación de cobalto con crecimiento tridimensional controlado por difusión ($j_{3D-dc}(t)$) y la reducción de protones (j_{PR}) en las superficies de los núcleos de cobalto en crecimiento, siguiendo la forma:

$$j(t) = j_{3D-dc}(t) + j_{PR} \quad (2.5)$$

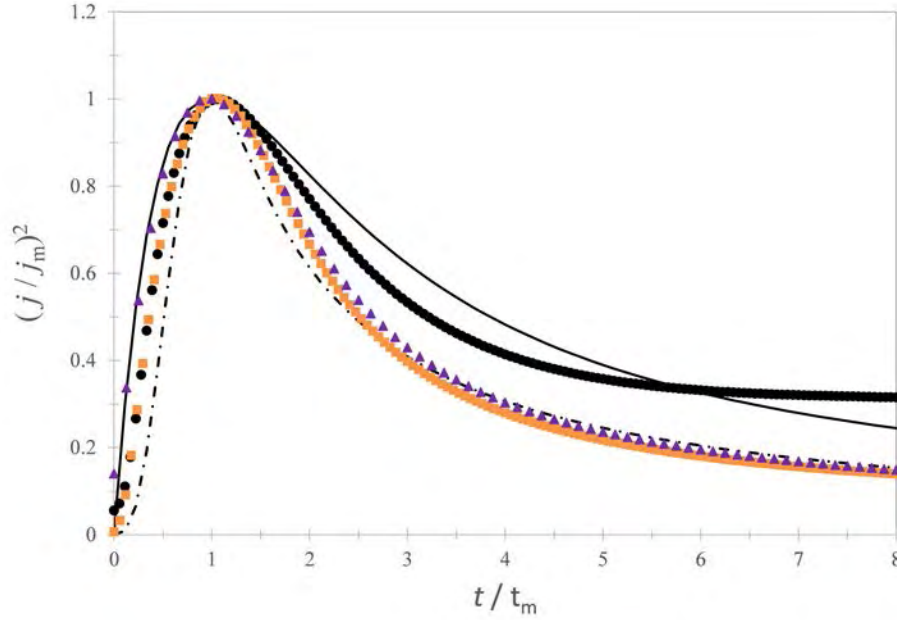


Figura 2.11. Gráficas adimensionales para algunos transitorios experimentales de los mostrados en la figura 2.10. Comparación de los transitorios obtenidos a $\eta = -564$ mV y 15 °C (\square); $\eta = -475$ mV y 40 °C (\triangle); y $\eta = -368$ mV y 60 °C (\circ) con las curvas teóricas para la nucleación instantánea (línea punteada) y progresiva (línea continua).

Para la corriente total se utilizó una forma parametrizada de la ecuación propuesta por Scharifker y Mostany:

$$j(t) = \left(P_1 + P_4^{-1/2} \right) \left(1 - \exp \left\{ -P_2 \left[t - \frac{1 - \exp(-P_3 t)}{P_3} \right] \right\} \right) \quad (2.6)$$

Donde

$$P_1 = z_{PR} F k_{PR} \left(\frac{2c_0 M}{\pi \rho} \right)^{1/2} \quad (2.7)$$

$$P_2 = N_0 \pi k D \quad (2.8)$$

$$P_3 = A \quad (2.9)$$

$$P_4 = \frac{2FD^{1/2}c_0}{\pi^{1/2}} \quad (2.10)$$

$$k = \left(\frac{8\pi c_0 M}{\rho} \right)^{1/2} \quad (2.11)$$

Donde $z_{PR}F$ es la carga molar transferida durante el proceso de reducción de protones, k_{PR} es la constante de velocidad de la reacción de reducción de protones, c_0 es la concentración de la especie en el seno de la solución, ρ es la densidad del depósito metálico, D es el coeficiente de difusión, A es la velocidad de nucleación y N_0 es la densidad numérica de sitios activos. En la figura 2.12 se muestran dos transitorios de densidad de corriente, al mismo sobrepotencial pero a diferentes temperaturas, cada uno con la curva obtenida del ajuste no lineal de los mismos, donde se puede apreciar que el modelo de Palomar-Pardavé describe completamente a los transitorios de densidad de corriente.

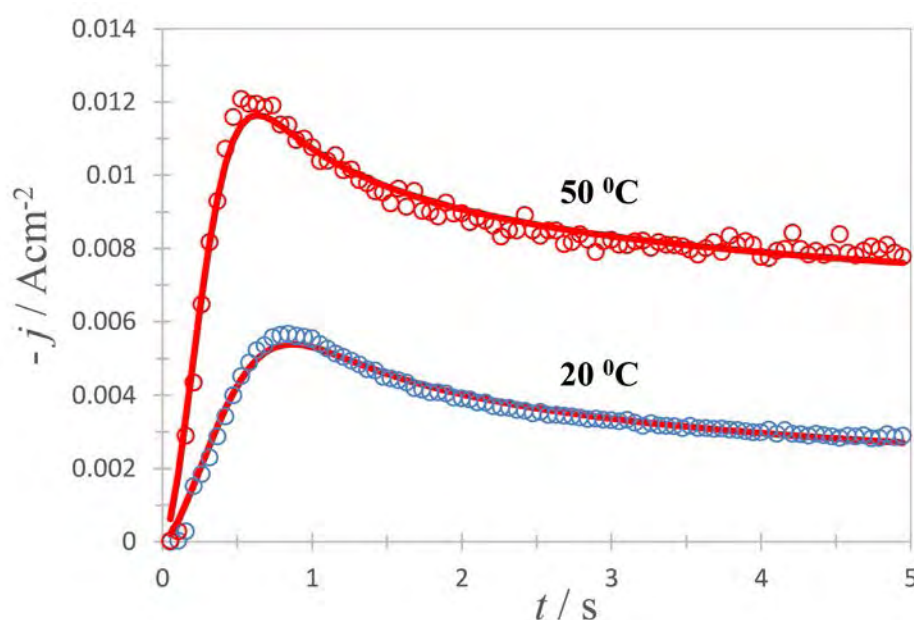


Figura 2.12. Comparación entre transitorios de densidad corriente experimentales registrados en el sistema de carbono vítreo, CoCl_2 10^{-2} M y 1 M de NH_4Cl a un sobrepotencial de $\eta = -620$ mV a las temperaturas indicadas en la gráfica. Los ajustes están representados por las líneas sólidas luego de ajustar los valores experimentales a la ecuación 2.6.

Es por esto que a partir del análisis se puede obtener la desconvolución mostrada en la figura 2.13, mostrando que la diferencia principal entre ambos transitorios es la presencia de la corriente de reducción de protones, que aumenta de magnitud considerablemente con la temperatura. Estos resultados concuerdan con los presentados por Jiao y colaboradores[35], donde se establece que la presencia del cobalto en forma metálica promueve la reacción de evolución de hidrógeno. Tzaneva y colaboradores[36] notaron el mismo comportamiento al electrodepositar cobalto en óxido de aluminio nanoporoso. En las figuras de la 2.14 a la 2.16 se muestran más ejemplos de los ajustes realizados a diferentes temperaturas estudiadas y un ejemplo representativo de la desconvolución a esa temperatura.

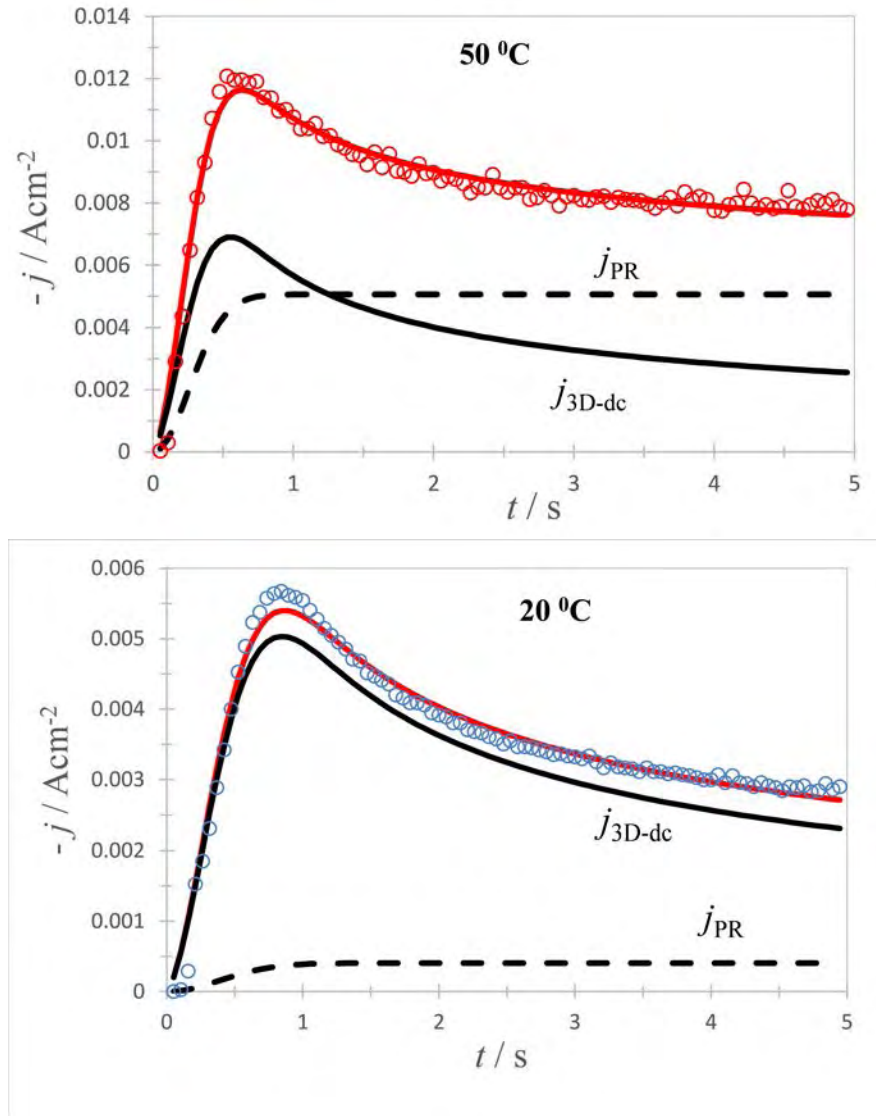


Figura 2.13. Comparación entre transitorios de densidad corriente experimentales registrados en el sistema de carbono vítreo, CoCl_2 10^{-2} M y 1 M de NH_4Cl a un sobrepotencial de $\eta = -620 \text{ mV}$ a las temperaturas indicadas en la gráfica. Los ajustes están representados por las líneas sólidas luego de ajustar los valores experimentales a la ecuación 2.6.

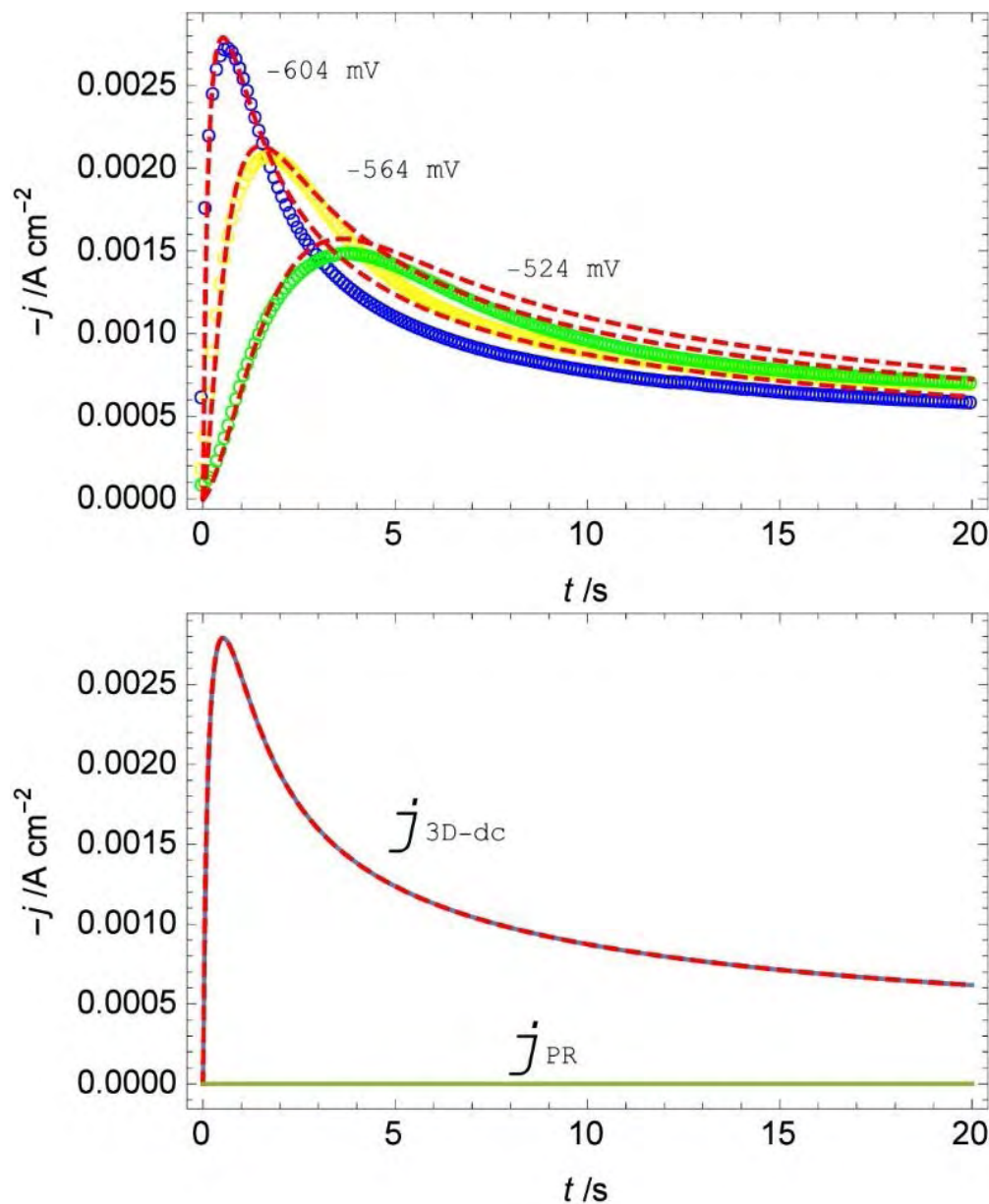


Figura 2.14. Arriba la comparación entre los transitorios de densidad de corriente experimentales (O) en el sistema de carbono vítreo, $\text{CoCl}_2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ y 1 M de NH_4Cl a diferentes sobrepotenciales mostrados en la gráfica y a $15 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Las líneas punteadas corresponden a los ajustes no lineales de los datos experimentales a la ecuación 2.6. Debajo se muestran las contribuciones individuales de la corriente debido al proceso de nucleación y crecimiento controlado por difusión ($j_{3\text{D-dc}}$) y la debida al proceso de reducción de protones (j_{PR}) a $15 \text{ }^{\circ}\text{C}$ y $\eta = -604 \text{ mV}$.

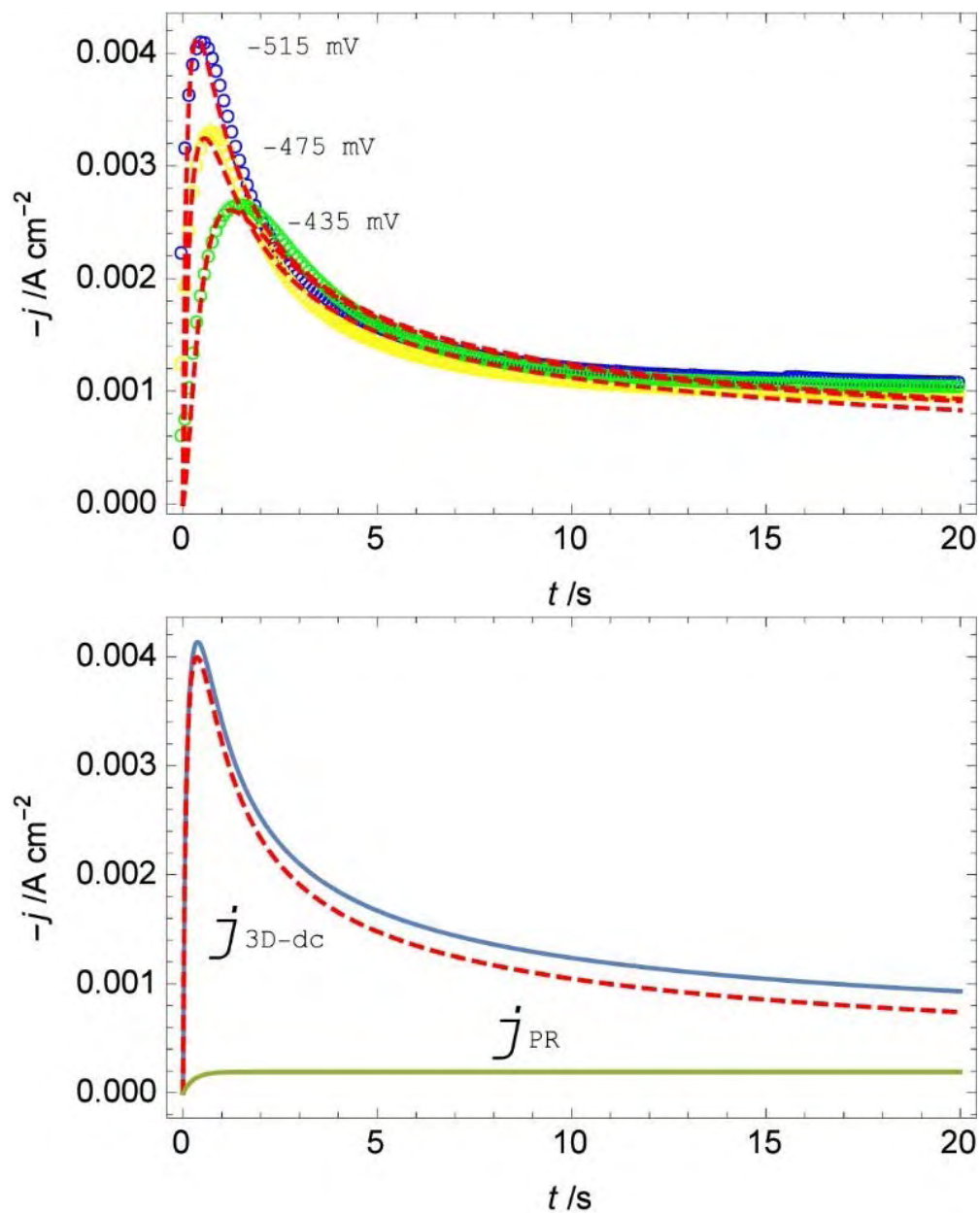


Figura 2.15. Arriba la comparación entre los transitorios de densidad de corriente experimentales (O) en el sistema de carbono vítreo, CoCl_2 10^{-2} M y 1 M de NH_4Cl a diferentes sobrepotenciales mostrados en la gráfica y a $40 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Las líneas punteadas corresponden a los ajustes no lineales de los datos experimentales a la ecuación 2.6. Debajo se muestran las contribuciones individuales de la corriente debido al proceso de nucleación y crecimiento controlado por difusión (j_{3D-dc}) y la debida al proceso de reducción de protones (j_{PR}) a $40 \text{ }^{\circ}\text{C}$ y $\eta = -515 \text{ mV}$.

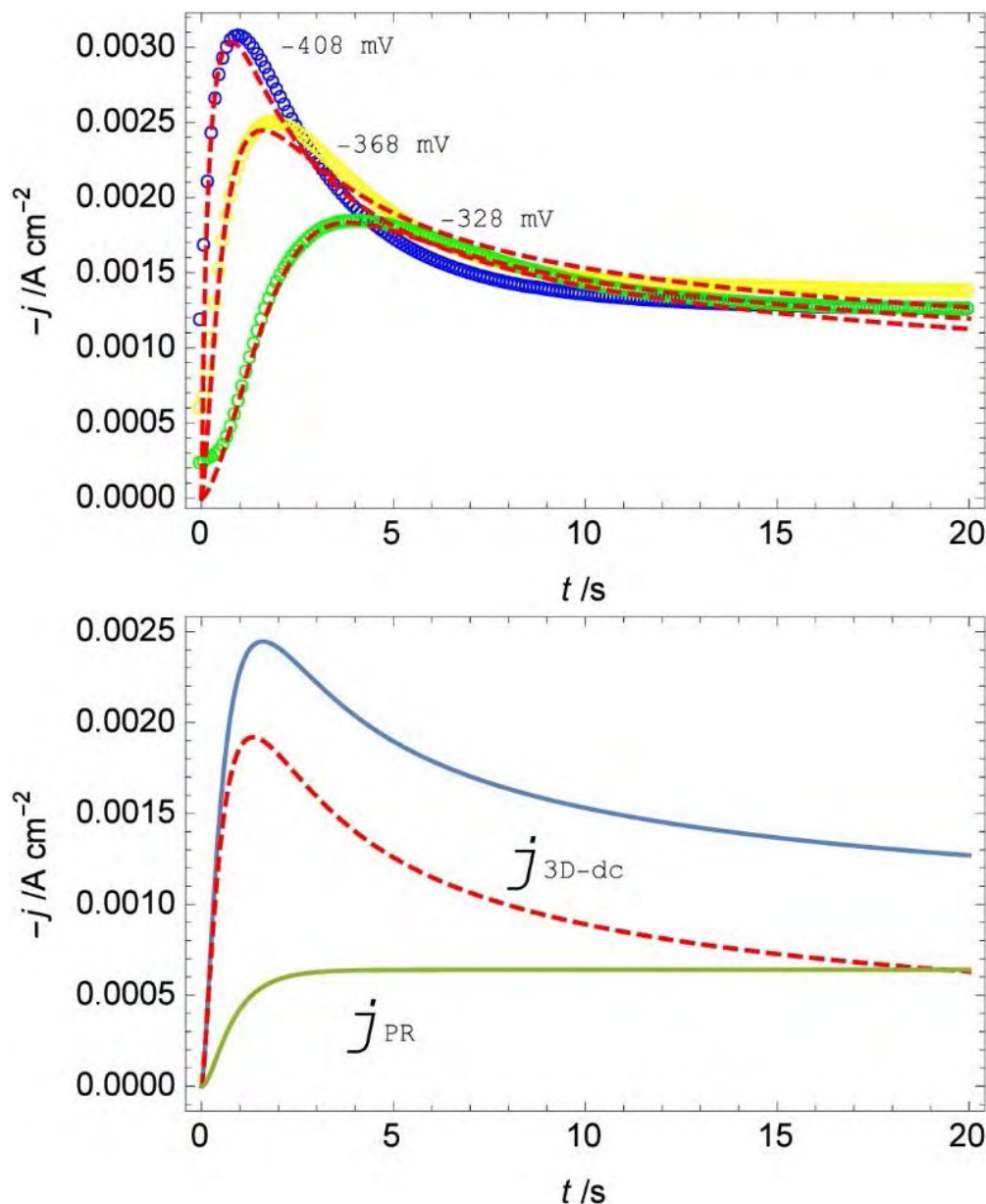


Figura 2.16. Arriba la comparación entre los transitorios de densidad de corriente experimentales (O) en el sistema de carbono vítreo, CoCl_2 10^{-2} M y 1 M de NH_4Cl a diferentes sobrepotenciales mostrados en la gráfica y a 60°C . Las líneas punteadas corresponden a los ajustes no lineales de los datos experimentales a la ecuación 2.6. Debajo se muestran las contribuciones individuales de la corriente debido al proceso de nucleación y crecimiento controlado por difusión (j_{3D-dc}) y la debida al proceso de reducción de protones (j_{PR}) a 60°C y $\eta = -368$ mV.

En la figura 10 se presentan los cambios de valores de A y N_0 , obtenidos mediante la ecuación 2.6, con respecto al sobrepotencial. Puede notarse que los valores de A y N_0 aumentan exponencialmente con el sobrepotencial para cada temperatura, comportamiento que concuerda con varios estudios[37-42], exceptuando la temperatura más elevada. A 60°C la densidad numérica de sitios activos disminuye linealmente con el sobrepotencial aplicado, aunque la velocidad de nucleación

aumentara exponencialmente. Es posible explicar este comportamiento con el hecho de que a esa temperatura la contribución de la reacción de evolución de hidrógeno aumenta drásticamente. El hidrógeno generado sobre los núcleos de cobalto genera burbujas que no solo cubrirían parte de los núcleos sino también parte de la superficie del carbono vítreo, así bloqueando los sitios activos.

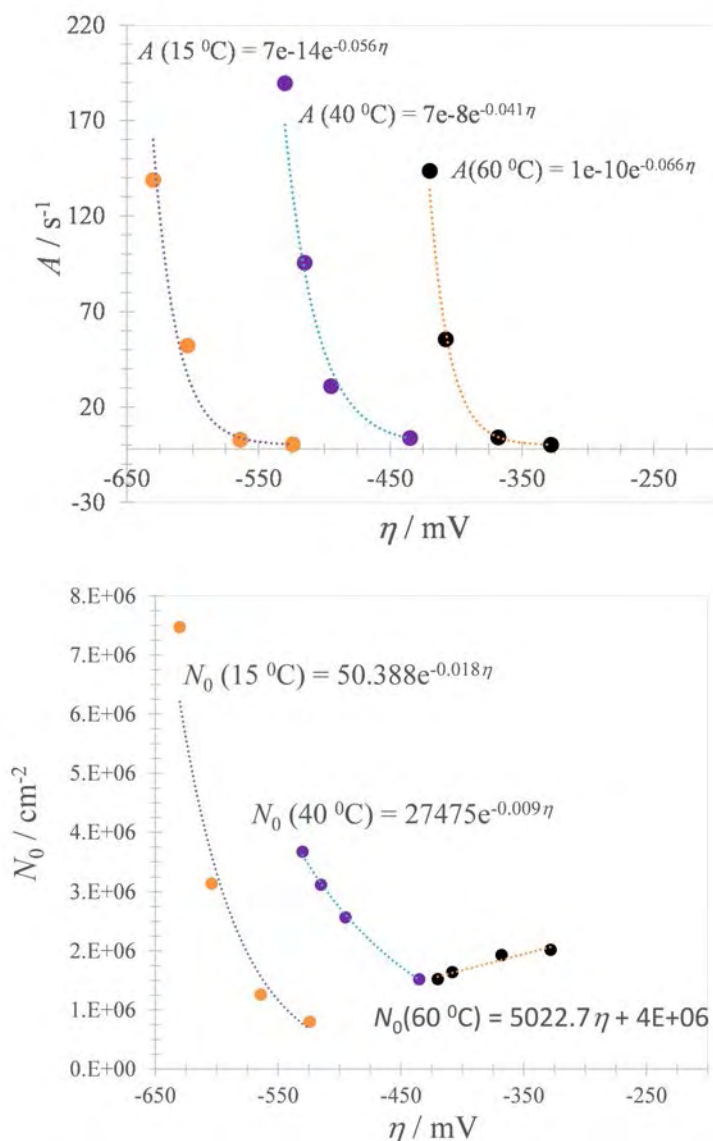


Figura 2.17. Dependencia de A y N_0 con el sobrepotencial para diferentes temperaturas (mostradas en la gráfica) para la nucleación y crecimiento de cobalto en carbono vítreo. Los puntos corresponde a datos experimentales y las líneas punteadas se obtuvieron utilizando un ajuste exponencial, exceptuando a N_0 a 60 °C donde se usó un ajuste lineal.

El coeficiente de difusión de la especie $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ se calculó para cada temperatura, presentándose los resultados en la figura 2.18. Frank y Sumodjo[41] estudiaron la electrodeposición de cobalto a partir de baños de citrato, reportando un valor de $2.0(\pm 0.5) \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ para el co-

eficiente de difusión del Co (II), un valor similar al encontrado durante este trabajo: $1.0 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. El valor reportado por Sakita y colaboradores[42], $2.9(\pm 0.5) \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, fue dos órdenes de magnitud menor debido a que se estudió en un solvente de mayor viscosidad: un solvente eutéctico profundo basado en glicerina. Se hizo un ajuste de los valores de coeficiente de difusión con respecto al inverso de la temperatura siguiendo a la ecuación 2.12. En la figura 2.18 se observa el resultado del ajuste y del mismo se obtuvo el valor para la energía de activación del proceso de difusión de los iones de cobalto en este medio, resultado un valor de $E_{bd} = 8.5(\pm 0.2) \text{ kJ mol}^{-1}$. En el caso de nucleación y crecimiento de plata en un electrodo de carbono vítreo se obtiene un valor de 13 kJ mol^{-1} , encontrado por Mostany y colaboradores[40].

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_{bd}}{kT}\right) \quad (2.12)$$

Donde D_0 es una constante.

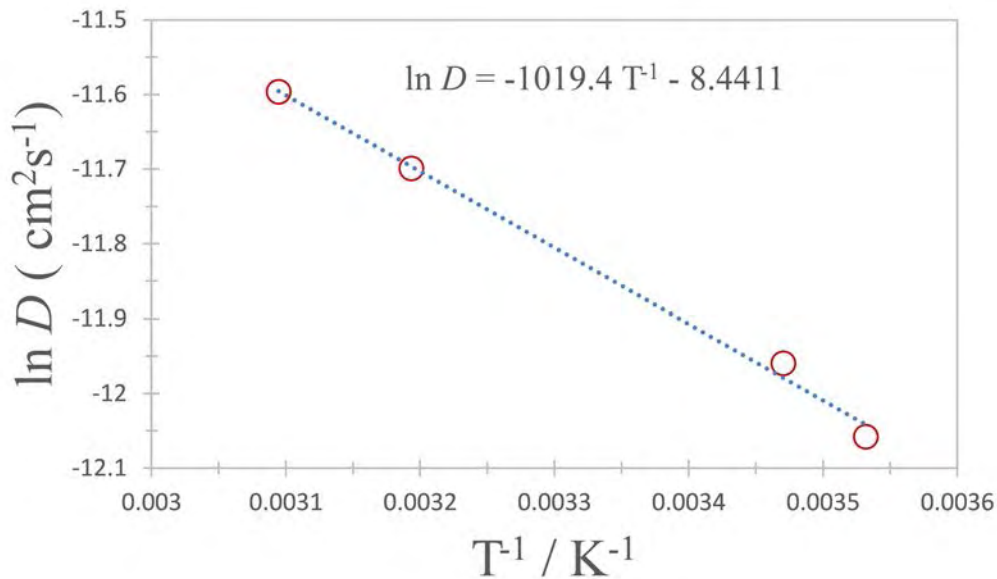


Figura 2.18. Curva de Arrhenius para el coeficiente de difusión (D) del ion $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ extraídos a partir del análisis de los transitorios de densidad de corriente con la ecuación 2.6. La línea punteada es el ajuste lineal a los datos experimentales (cada punto es el promedio de tres mediciones).

2.3.4. Análisis de SEM y EDS

En la figura 2.19(a-b) se muestran las imágenes de SEM obtenidas en las superficies de carbono vítreo luego de la electrodeposición de cobalto a diferentes temperaturas y sobrepotenciales. En la figura 2.19c se muestran los resultados del EDS para las mismas condiciones. Es evidente que los núcleos de cobalto son de mayor tamaño conforme aumenta la temperatura, sin embargo, el

recubrimiento superficial disminuye, en la figura 2.20 se observa aún más evidencia de este comportamiento. Este efecto es muy similar al reportado por Grujicic y Pesic[18], quienes reportaron un estudio electroquímico y de AFM del mecanismo de nucleación de cobalto sobre carbono vítreo a partir de soluciones de sulfato de amonio. En dicho trabajo se encontró, mediante imágenes de AFM, que la densidad de núcleos de cobalto sobre la superficie disminuyó mientras más negativo era el sobrepotencial, resultado contrario al esperado para un proceso de electrodeposición. Los autores explicaron que el hidrógeno formado sobre los núcleos de cobalto tiene una gran influencia en su crecimiento, ya que permiten que los adátomos de cobalto difundan sobre la superficie y hacia los núcleos que están creciendo; las burbujas más grandes permiten mayor movilidad de los átomos y se observan a sobrepotenciales más elevados. Es posible concluir a partir de este razonamiento que el aumento del volumen de hidrógeno en la superficie del electrodo, ya sea debido al sobrepotencial o a la temperatura, lleva a una disminución de la densidad de núcleos de cobalto. Cabe destacar que Bambur-Pawlowska y colaboradores[43], quienes estudiaron la influencia de los parámetros electroquímicos de electrodeposición de cobalto sobre un electrodo de cobre en una solución de $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, $\text{CoSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ y H_3BO_3 , encontraron que el desarrollo de la superficie no depende del potencial aplicado. Sin embargo, este resultado pudo estar influenciado por la presencia de H_3BO_3 , que tampona el pH local de la superficie electrodepositada.

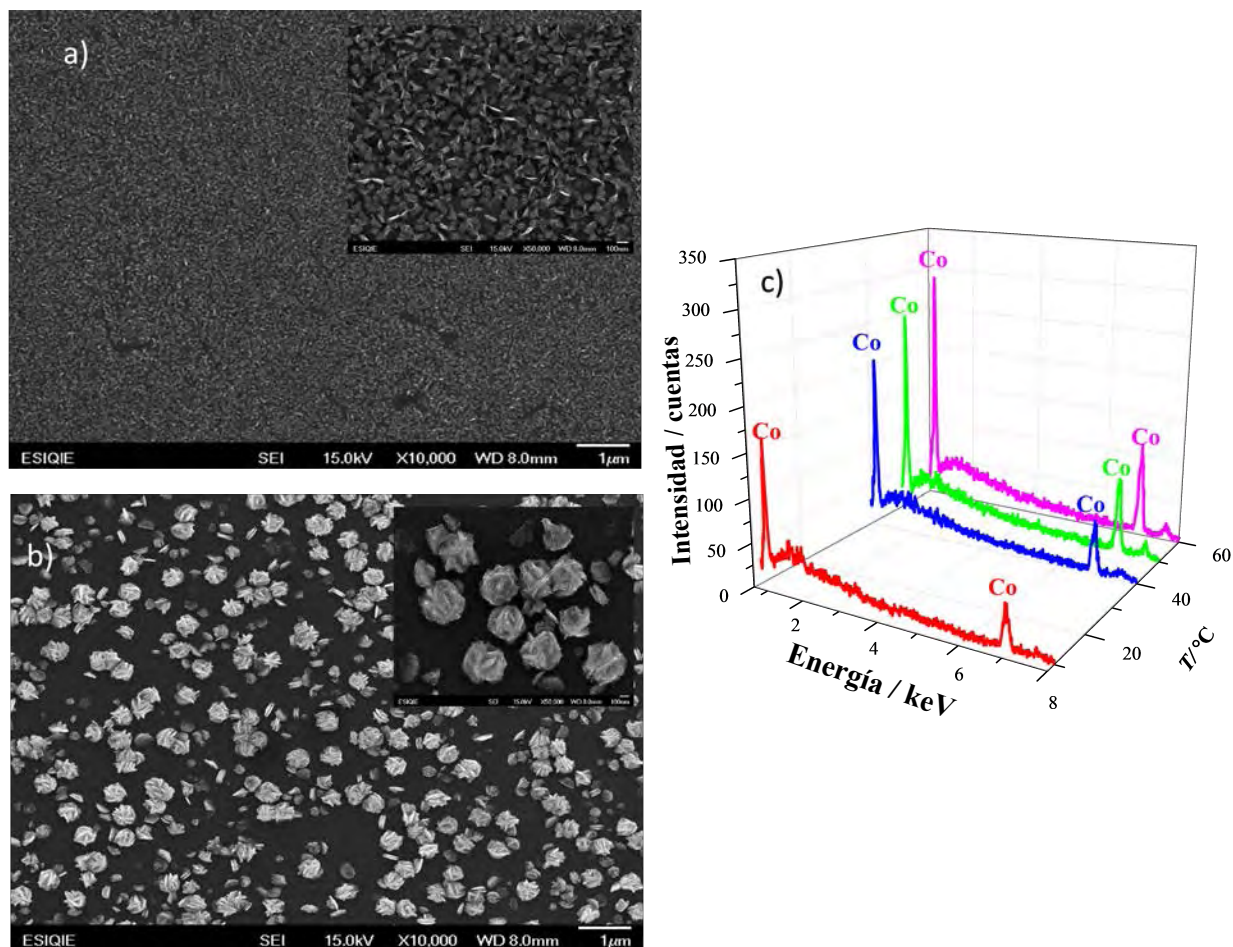


Figura 2.19. Imágenes de SEM ($\times 10000$) registradas en las superficies de carbono vítreo luego de la electrodeposición de cobalto durante 20 s a diferentes temperaturas y sobrepotenciales: a) 10 °C y $\eta = -564$ mV y b) 60 °C y $\eta = -368$ mV. Los insertos muestran la misma superficie a mayor magnificación ($\times 50000$). c) EDS en las superficies de carbono vítreo a) y b), con otras obtenidas a 40 °C y $\eta = -480$ mV y 50 °C y $\eta = -520$ mV.

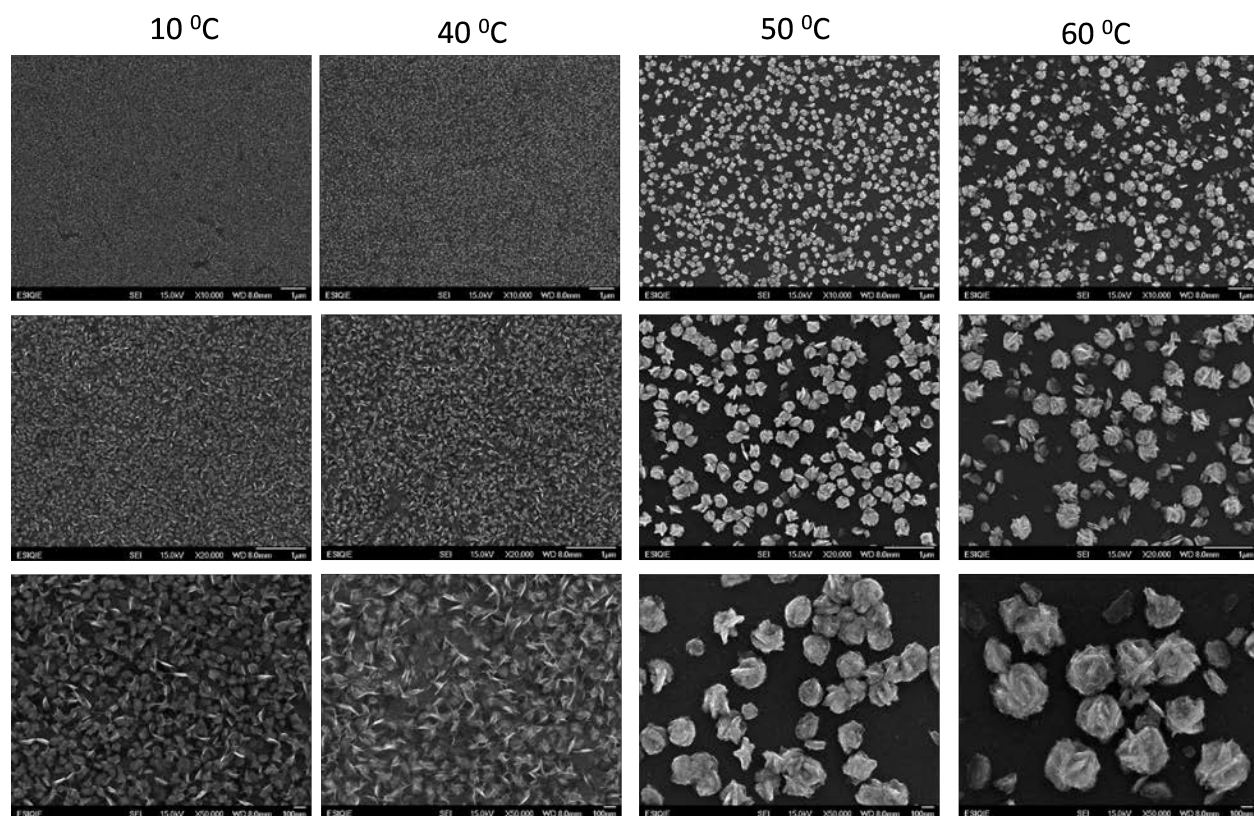


Figura 2.20. Imágenes de SEM (de arriba hacia abajo a: $\times 10000$, $\times 20000$ y $\times 50000$) tomadas en las superficies de carbono vítreo luego de la electrodeposición de cobalto durante 20 s a diferentes temperaturas como se indican en la figura.

2.4. Conclusiones

Se demostró que la temperatura tiene una importante influencia sobre las características cinéticas y termodinámicas del mecanismo de nucleación y crecimiento de cobalto sobre carbono vítreo a partir de una solución 10^{-2} M de CoCl_2 y 1 M de NH_4Cl ($\text{pH}=4.66$). Al aumentar la temperatura del sistema, el potencial de equilibrio se movió a valores más negativos, mientras que el sobrepotencial necesario para iniciar el proceso de nucleación sobre carbono vítreo disminuyó. La densidad de corriente de intercambio aumenta con la temperatura, mientras que el coeficiente de transferencia electrónica disminuyó leve pero significativa. Los transitorios potenciostáticos de densidad de corriente demostraron que la reducción de protones ocurre simultáneamente sobre los núcleos tridimensionales de cobalto que crecen controlados por la difusión y que la contribución de la reducción de protones a la corriente total se vuelve más importante conforme se aumente la temperatura. A partir del análisis de estos transitorios se obtuvieron los valores de densidad numérica de sitios activos, velocidad de nucleación, coeficiente de difusión para los iones de Co (II) y la dependencia de cada uno con la temperatura. La energía de activación de la reducción de cobalto y de la difusión del Co (II) se calcularon y fueron $27.9(\pm 0.3)$ y $8.5(\pm 2)$ kJ mol^{-1} respectivamente.

Referencias

- [1] Hong-Qiang Wang, Dong-Cai Zhang, Xiao-Hui Zhang, Ze-Sheng Li, Guan-Hua Yang, Yong-Sheng Wu, Jing-Jing Ji y Qing-Yu Li. «Sustainable synthesis of Co NPs@Graphited carbon microspheres as an efficient electrocatalyst for the oxygen-evolution reaction». *Chemical Engineering Journal* **294** (jun. de 2016), págs. 193-201. DOI: 10.1016/j.cej.2016.02.078.
- [2] Prakash Ramakrishnan y Sangaraju Shanmugam. «Electrochemical Performance of Carbon Nanorods with Embedded Cobalt Metal Nanoparticles as an Electrode Material for Electrochemical Capacitors». *Electrochimica Acta* **125** (Supplement C 10 de abr. de 2014), págs. 232-240. DOI: 10.1016/j.electacta.2014.01.103.
- [3] Yonghai Song, Zhifang He, Haozhi Zhu, Haoqing Hou y Li Wang. «Electrochemical and electrocatalytic properties of cobalt nanoparticles deposited on graphene modified glassy carbon electrode: Application to some amino acids detection». *Electrochimica Acta* **58** (Supplement C 30 de dic. de 2011), págs. 757-763. DOI: 10.1016/j.electacta.2011.10.033.
- [4] Fan Yang, Kui Cheng, Guiling Wang y Dianxue Cao. «Flower-like Co nano-particles deposited on Ni foam substrate as efficient noble metal-free catalyst for hydrazine oxidation». *Journal of Electroanalytical Chemistry* **756** (nov. de 2015), págs. 186-192. DOI: 10.1016/j.jelechem.2015.08.023.

- [5] Mohammad Hadi Parvin, Mohammad Bagher Golivand, Mostafa Najafi y Seyed Mohsen Shariaty. «Carbon paste electrode modified with cobalt nanoparticles and its application to the electrocatalytic determination of chlorpromazine». *Journal of Electroanalytical Chemistry* **683** (Supplement C 1 de sep. de 2012), págs. 31-36. DOI: 10.1016/j.jelechem.2012.07.018.
- [6] Arijit Mondal, Bibhotosh Adhikary y Debkumar Mukherjee. «Room-temperature synthesis of air stable cobalt nanoparticles and their use as catalyst for methyl orange dye degradation». *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **482** (oct. de 2015), págs. 248-257. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2015.05.011.
- [7] Ziqi Liu, Baochao Ge, Kexun Li, Xi Zhang y Kan Huang. «The excellent performance and mechanism of activated carbon air cathode doped with different type of cobalt for microbial fuel cells». *Fuel* **176** (Supplement C 15 de jul. de 2016), págs. 173-180. DOI: 10.1016/j.fuel.2016.02.080.
- [8] Francesca Pagnanelli, Pietro Altimari, Marco Bellagamba, Giuseppe Granata, Emanuela Moscardini, Pier Giorgio Schiavi y Luigi Toro. «Pulsed electrodeposition of cobalt nanoparticles on copper: influence of the operating parameters on size distribution and morphology». *Electrochimica Acta* **155** (Supplement C 10 de feb. de 2015), págs. 228-235. DOI: 10.1016/j.electacta.2014.12.112.
- [9] Pietro Altimari y Francesca Pagnanelli. «Electrochemical nucleation and three-dimensional growth of metal nanoparticles under mixed kinetic-diffusion control: model development and validation». *Electrochimica Acta* **206** (jul. de 2016), págs. 116-126. DOI: 10.1016/j.electacta.2016.04.094.
- [10] A. B. Soto, E. M. Arce, M. Palomar-Pardavé e I. González. «Electrochemical nucleation of cobalt onto glassy carbon electrode from ammonium chloride solutions». *Electrochimica Acta* **41** (1 de ene. de 1996), págs. 2647-2655. DOI: 10.1016/0013-4686(96)00088-6.
- [11] R. Bertazzoli y M.F. Brito Sousa. «Studies of the electrodeposition of cobalt on a vitreous carbon electrode». *Journal of the Brazilian Chemical Society* **8** (jul. de 1997), págs. 357-362.
- [12] E. Gómez, M. Marín, F. Sanz y E. Vallés. «Nano and micrometric approaches to cobalt electrodeposition on carbon substrates». *Journal of Electroanalytical Chemistry* **422** (feb. de 1997), págs. 139-147. DOI: 10.1016/S0022-0728(96)04899-1.
- [13] Manuel Palomar-Pardavé, Ignacio González, Ana B Soto y Elsa M Arce. «Influence of the coordination sphere on the mechanism of cobalt nucleation onto glassy carbon». *Journal of Electroanalytical Chemistry* **443** (10 de feb. de 1998), págs. 125-136. DOI: 10.1016/S0022-0728(97)00496-8.

- [14] Enrique Barrera, Manuel Palomar Pardavé, Nikola Batina e Ignacio González. «Formation Mechanisms and Characterization of Black and White Cobalt Electrodeposition onto Stainless Steel». *Journal of The Electrochemical Society* **147** (2000), pág. 1787. DOI: 10.1149/1.1393435.
- [15] Simon Floate, Michael Hyde y Richard G Compton. «Electrochemical and AFM studies of the electrodeposition of cobalt on glassy carbon: an analysis of the effect of ultrasound». *Journal of Electroanalytical Chemistry* **523** (abr. de 2002), págs. 49-63. DOI: 10.1016/S0022-0728(02)00709-X.
- [16] L.H. Mendoza-Huizar, J. Robles y M. Palomar-Pardavé. «Nucleation and growth of cobalt onto different substrates Part II. The upd-opd transition onto a gold electrode». *Journal of Electroanalytical Chemistry* **545** (mar. de 2003), págs. 39-45. DOI: 10.1016/S0022-0728(03)00087-1.
- [17] L.H Mendoza-Huizar, J Robles y M Palomar-Pardavé. «Nucleation and growth of cobalt onto different substrates Part I. Underpotential deposition onto a gold electrode». *Journal of Electroanalytical Chemistry* **521** (mar. de 2002), págs. 95-106. DOI: 10.1016/S0022-0728(02)00659-9.
- [18] Darko Grujicic y Batric Pesic. «Electrochemical and AFM study of cobalt nucleation mechanisms on glassy carbon from ammonium sulfate solutions». *Electrochimica Acta* **49** (oct. de 2004), págs. 4719-4732. DOI: 10.1016/j.electacta.2004.05.028.
- [19] M. Palomar-Pardavé, B.R. Scharifker, E.M. Arce y M. Romero-Romo. «Nucleation and diffusion-controlled growth of electroactive centers». *Electrochimica Acta* **50** (ago. de 2005), págs. 4736-4745. DOI: 10.1016/j.electacta.2005.03.004.
- [20] O. E. Kongstein, G. M. Haarberg y J. Thonstad. «Current efficiency and kinetics of cobalt electrodeposition in acid chloride solutions. Part I: The influence of current density, pH and temperature». *Journal of Applied Electrochemistry* **37** (1 de jun. de 2007), págs. 669-674. DOI: 10.1007/s10800-007-9299-z.
- [21] J. S. Santos, R. Matos, F. Trivinho-Strixino y E. C. Pereira. «Effect of temperature on Co electrodeposition in the presence of boric acid». *Electrochimica Acta. ELECTROCATALYSIS FROM THEORY TO INDUSTRIAL APPLICATIONS* Selection of papers from the 5th International Conference (ECS'06) 10-14 September 2006, Kotor, Montenegro **53** (1 de dic. de 2007), págs. 644-649. DOI: 10.1016/j.electacta.2007.07.025.
- [22] A. Sahari, A. Azizi, N. Fenineche, G. Schmerber y A. Dinia. «Electrochemical study of cobalt nucleation mechanisms on different metallic substrates». *Materials Chemistry and Physics* **108** (15 de abr. de 2008), págs. 345-352. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2007.10.003.

- [23] H. Harti, J.-L. Bubendorff, A. Florentin, C. Pirri y J. Ebothe. «Analysis of the substrate effect on the nucleation and growth mode of electrodeposited cobalt on copper and graphite electrodes». *Journal of Crystal Growth* **319** (mar. de 2011), págs. 79-87. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2011.01.028.
- [24] Yan Liu, Zhe-jun Li, Yi-cheng Wang y Wei Wang. «Electrochemical reduction process of Co(II) in citrate solution». *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* **24** (1 de mar. de 2014), págs. 876-883. DOI: 10.1016/S1003-6326(14)63138-1.
- [25] G. Nazari y E. Asselin. «Estimation of Thermodynamic Properties of Aqueous Iron and Cobalt Ammines at Elevated Temperatures». *Metallurgical and Materials Transactions B* **41** (1 de jun. de 2010), págs. 520-526. DOI: 10.1007/s11663-010-9352-x.
- [26] D. Pletcher, R. Greff, R. Peat, L. M. Peter y J. Robinson. «Front Matter». *Instrumental Methods in Electrochemistry*. Woodhead Publishing, 2010, págs. 178-228, 283-316.
- [27] Allen J. Bard, Roger Parsons y Joseph Jordan. *Standard potentials in aqueous solution*. 1st ed. Monographs in electroanalytical chemistry and electrochemistry. New York: M. Dekker, 1985.
- [28] B. E Conway, Ralph E White y J. O'M Bockris. *Modern aspects of electrochemistry. no. 16*. New York: Plenum Press, 1985.
- [29] E. Kirowa-Eisner, M. Rosenblum, M. Schwarz y E. Gileadi. «Temperature dependence of the transfer coefficient. The reduction of iodate in alkaline media». *Journal of Electroanalytical Chemistry* **410** (18 de jul. de 1996), págs. 189-197. DOI: 10.1016/0022-0728(96)04542-1.
- [30] Marc T. M. Koper. «Temperature Dependence of the Transfer Coefficient of Simple Electrochemical Redox Reactions Due to Slow Solvent Dynamics». *The Journal of Physical Chemistry B* **101** (1 de abr. de 1997), págs. 3168-3173. DOI: 10.1021/jp9637993.
- [31] J. Durst, C. Simon, F. Hasche y H. A. Gasteiger. «Hydrogen Oxidation and Evolution Reaction Kinetics on Carbon Supported Pt, Ir, Rh, and Pd Electrocatalysts in Acidic Media». *Journal of the Electrochemical Society* **162** (6 de dic. de 2014), F190-F203. DOI: 10.1149/2.0981501jes.
- [32] Benjamin Scharifker y Graham Hills. «Theoretical and experimental studies of multiple nucleation». *Electrochimica Acta* **28** (jul. de 1983), págs. 879-889. DOI: 10.1016/0013-4686(83)85163-9.
- [33] B. R. Scharifker y J. Mostany. «Three-dimensional nucleation with diffusion controlled growth: Part I. Number density of active sites and nucleation rates per site». *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **177** (10 de oct. de 1984), págs. 13-23. DOI: 10.1016/0022-0728(84)80207-7.
- [34] Luc Heerman y Anthony Tarallo. «Electrochemical nucleation with diffusion-limited growth. Properties and analysis of transients». *Electrochemistry Communications* **2** (feb. de 2000), págs. 85-89. DOI: 10.1016/S1388-2481(99)00144-7.

- [35] Pengpeng Jiao, Ning Duan, Chenmu Zhang, Fuyuan Xu, Guanyi Chen, Jianhui Li y Linhua Jiang. «The effect of cobalt ion on the hydrogen evolution reaction in sulfate solution». *International Journal of Hydrogen Energy* **41** (26 de oct. de 2016), págs. 17793-17800. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2016.07.111.
- [36] B.R. Tzaneva, A.I. Naydenov, S.Zh. Todorova, V.H. Videkov, V.S. Milusheva y P.K. Stefanov. «Cobalt electrodeposition in nanoporous anodic aluminium oxide for application as catalyst for methane combustion». *Electrochimica Acta* **191** (Supplement C 10 de feb. de 2016), págs. 192-199. DOI: 10.1016/j.electacta.2016.01.063.
- [37] V. Tsakova y A. Milchev. «Temperature dependence of the nucleation rate of mercury on a platinum single crystal electrode». *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **197** (ene. de 1986), págs. 359-371. DOI: 10.1016/0022-0728(86)80160-7.
- [38] V. Tsakova y A. Milchev. «Comparative studies of electrochemical phase formation by amperometric and microscopic methods». *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **235** (oct. de 1987), págs. 237-247. DOI: 10.1016/0022-0728(87)85210-5.
- [39] Claudia Ramí'rez, Elsa M. Arce, Mario Romero-Romo y Manuel Palomar-Pardavé. «The effect of temperature on the kinetics and mechanism of silver electrodeposition». *Solid State Ionics. Proceedings of the Annual Meeting of International Society of Electrochemistry* **169** (30 de abr. de 2004), págs. 81-85. DOI: 10.1016/j.ssi.2004.01.023.
- [40] J. Mostany, B. R. Scharifker, K. Saavedra y C. Borrás. «Electrochemical nucleation and the classical theory: Overpotential and temperature dependence of the nucleation rate». *Russian Journal of Electrochemistry* **44** (jun. de 2008), págs. 652-658. DOI: 10.1134/S1023193508060049.
- [41] A.C. Frank y P.T.A. Sumodjo. «Electrodeposition of cobalt from citrate containing baths». *Electrochimica Acta* **132** (jun. de 2014), págs. 75-82. DOI: 10.1016/j.electacta.2014.03.130.
- [42] Alan M. P. Sakita, Rodrigo Della Noce, Cecílio S. Fugivara y Assis V. Benedetti. «On the cobalt and cobalt oxide electrodeposition from a glyceline deep eutectic solvent». *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18** (2016), págs. 25048-25057. DOI: 10.1039/C6CP04068C.
- [43] Sylwia Banbur-Pawlowska, Krzysztof Mech, Remigiusz Kowalik y Piotr Zabinski. «Analysis of electrodeposition parameters influence on cobalt deposit roughness». *Applied Surface Science* **388** (dic. de 2016), págs. 805-808. DOI: 10.1016/j.apsusc.2016.04.005.

Capítulo 3

Deposición de cobre a subpotenciales

3.1. Introducción

La metalización de superficies semiconductoras para la formación de barreras de Schottky, contactos óhmicos y barreras de difusión en dispositivos electrónicos se puede realizar, al vacío, mediante evaporación y pulverización catódica (sputtering en inglés)[1], por electrodeposición[2-8], o a través de un haz de partículas cargadas[9], enlaces covalentes Si-C[10] y el método de autoensamblaje[11]. Una de las superficies que han sido utilizadas en este grupo es la de nanopartículas de oro sintetizadas químicamente y adsorbidas electrostáticamente en un sustrato de óxido de indio-estaño (ITO) que fue previamente modificado con poli-L-lisina, las nanopartículas de oro son luego metalizadas[12-14] y estas demostraron ser útiles para la cuantificación selectiva de dopamina[15]. Las superficies de nanopartículas preparadas por este método pueden ser recubiertas de manera selectiva con una monocapa de cobre mediante electrodeposición a subpotenciales[16], este tipo de monocapas se han utilizado para controlar la síntesis de catalizadores de platino sobre nanopartículas de oro para la oxidación de metanol[17]. Debido a que la cobertura de cobre sobre las nanopartículas de oro puede ser modulada mediante el control del potencial del electrodo[18-31], para este trabajo se consideró la modificación de nanopartículas de oro soportadas en un electrodo de oblea de Si(111) con monocapas de cobre formadas mediante electrodeposición bidimensional. Se prestó especial atención al mecanismo y la cinética de la formación de las capas mediante estudios electroquímicos potencioestáticos y potenciodinámicos. En este capítulo también se presenta un análisis a la transición de deposición desde subpotenciales hacia sobrepotenciales.

3.2. Método Experimental

3.2.1. Reactivos y soluciones

Todas las soluciones fueron preparadas a partir de reactivos de grado analítico y agua desionizada (18.2 MΩ cm) de un filtro Millipore Milli-Q. Los reactivos $\text{HAuCl}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ al 99.9%,

$\text{C}_2\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ al 99.5 %, CuSO_4 al 99.999 %, H_2SO_4 al 99.999 %, poli-L-lisina (Mw 30000-70000), NaCl al 99.5 % y la oblea de Si(111) se compraron de Sigma-Aldrich. De Merck se compraron CuSO_4 y H_2SO_4 de grado ultrapuro.

3.2.2. Síntesis de las nanopartículas de oro

Las nanopartículas de oro (AuNPs) se sintetizaron de acuerdo al método de Turkevich y Frens[32, 33], añadiendo lentamente $\text{C}_2\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7$ a una solución de HAuCl_4 en condiciones de reflujo y agitación durante 1 h; la reacción culmina cuando la solución se torna roja.

3.2.3. Caracterización de las nanopartículas

Las nanopartículas se caracterizaron a partir del espectro de UV-Vis obtenido con un espectrómetro Perkin Elmer lambda 35, con una celda de cuarzo de 10 mm y con un blanco de agua desionizada.

3.2.4. Preparación de electrodo de Si(111)-AuNPs

La oblea de Si(111) se limpió sumergiéndolo en acetona, etanol y agua desionizada, aplicando ultrasonido durante 15 min en cada solución y secado con un flujo de N_2 puro. Las superficies limpias se modificaron sumergiéndolas en una solución de poli-L-lisina (PLL) a 1 mg cm^{-3} durante 10 min, seguido de enjuague con agua desionizada y secado bajo N_2 puro. Para los experimentos electroquímicos se apilaron[34] cinco capas en el electrodo modificado Si(111)-AuNPs, con las nanopartículas de oro adsorbidas en cada capa. Esto permitió controlar el número de nanopartículas que dependió del tiempo que pasó la oblea de Si(111) sumergida en la solución de nanopartículas[12-14]. La naturaleza catiónica de la PLL la hace intermediaria entre la estructura cargada negativamente del sustrato y las nanopartículas de oro encerradas en cadenas de citratos[14]. La superficie electroactiva del electrodo Si(111)-AuNPs se determinó a un estimado de $0.285(\pm 0.043)\text{ cm}^2$ siguiendo la metodología reportada por Aldana y colaboradores[16].

3.2.5. Caracterización SEM

El electrodo Si(111)-AuNPs se caracterizó mediante un instrumento SEM SUPRA PV Zeiss, usando un voltaje acelerador de 10 kV y magnificaciones de 20 KX o de 100 KX.

3.2.6. Montaje electroquímico

Para estudiar la electrodeposición de cobre sobre los sustratos de Si(111)-AuNPs se utilizaron las técnicas de voltametría cíclica y cronoamperometría, en soluciones que contenían CuSO_4 5.0 m M y H_2SO_4 0.5 M. Las mediciones electroquímicas se realizaron usando sustratos de Si(111)-AuNPs como electrodo de trabajo con un área geométrica de 0.071 cm^2 , como contraelectrodo se

utilizó un alambre de Pt y un alambre de Cu como electrodo de pseudo-referencia, contra el cual se midieron todos los potenciales. Antes de los experimentos se expurgó de aire a las soluciones mediante burbujo de N_2 durante 30 min. Se controló el potencial utilizando un potenciostato PAR 273 potentiostat-galvanostat acoplado a una computadora con el software M270 (EG&G PAR) para control experimental y registro de datos. Para los experimentos de deposición a subpotenciales de Cu, el electrodo de trabajo se mantuvo a un potencial de 400 mV desde el contacto inicial con la solución.

3.3. Resultados y discusión

3.3.1. Caracterización de las nanopartículas

Analizando las nanopartículas de oro mediante difracción de rayos X (XRD)[15] y espectroscopía de UV-Visible, se encontró que las nanopartículas son monocristalinas y predomina el plano $Au(111)$, además de que aparece un pico de resonancia de plasmón alrededor de 520 nm, como se observa en la figura 3.1. También se estimó el diámetro de las nanopartículas entre 5-20 nm.

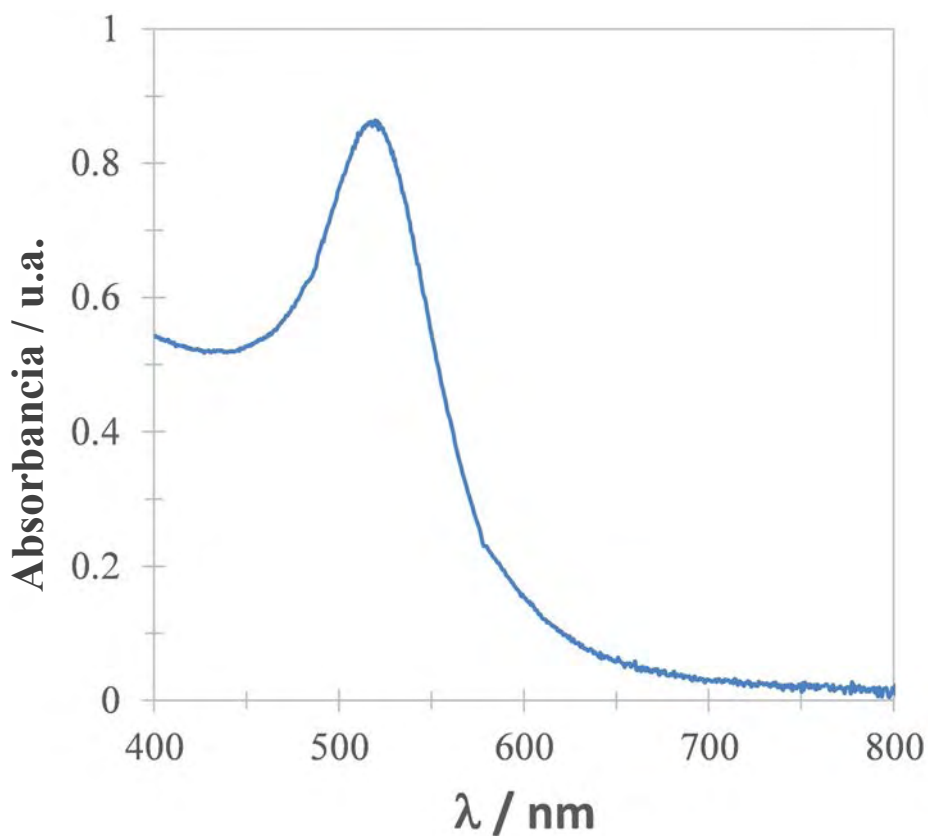


Figura 3.1. Espectro UV-Vis de las nanopartículas de oro

3.3.2. Caracterización del electrodo Si(1 1 1)-AuNPs

Análisis SEM

En la figura 3.2 se muestran imágenes de microscopía electrónica de barrido de las nanopartículas de oro adsorbidas electrostáticamente sobre la superficie de la oblea de Si(1 1 1). Puede observarse que las nanopartículas están dispersas sobre toda la superficie de la oblea (figura 3.2a) y que la aglomeración de algunas de las nanopartículas no cambió su naturaleza nanométrica (figura 3.2b).

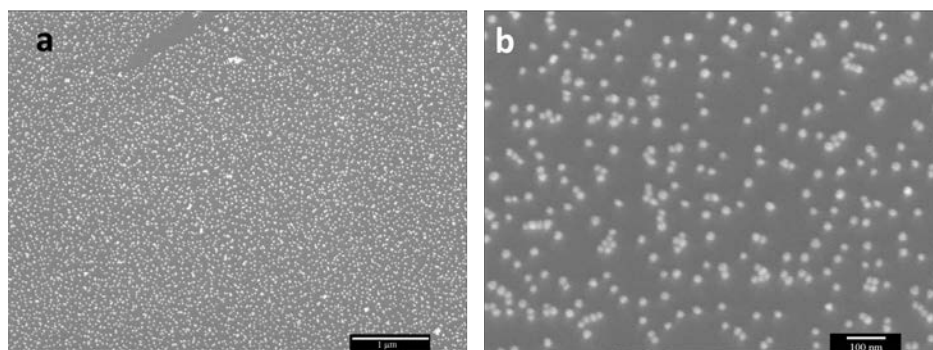


Figura 3.2. Imágenes de SEM de una capa de AuNPs adsorbida electrostáticamente en la superficie de Si(1 1 1). a) 20000X y b) 100000X

Análisis por voltametría cíclica

Se realizaron voltametrías cíclicas sobre un electrodo de Si(1 1 1), en solución de ácido sulfúrico, sin agregar nanopartículas y se halló que la corriente faradaica fue prácticamente nula durante la ventana de potencial en la que se trabajó; los datos de esta medición se encuentran en los puntos rojos de la figura 3.3. Los puntos azules de la figura 3.3 muestran la respuesta electroquímica luego de que el electrodo fue tratado con nanopartículas de oro y la misma solución que el electrodo desnudo. El pico O1 corresponde a la corriente faradaica de la formación de óxidos de oro sobre las nanopartículas, mientras que el pico R1 corresponde a la subsecuente reducción de estos óxidos a oro metálico. En el inserto de la figura 3.3 se observa que en el rango de potenciales de $0 \leq E \leq 400$ mV no se detecta ninguna respuesta faradaica y la corriente correspondiente a la carga de la doble capa se observa levemente.

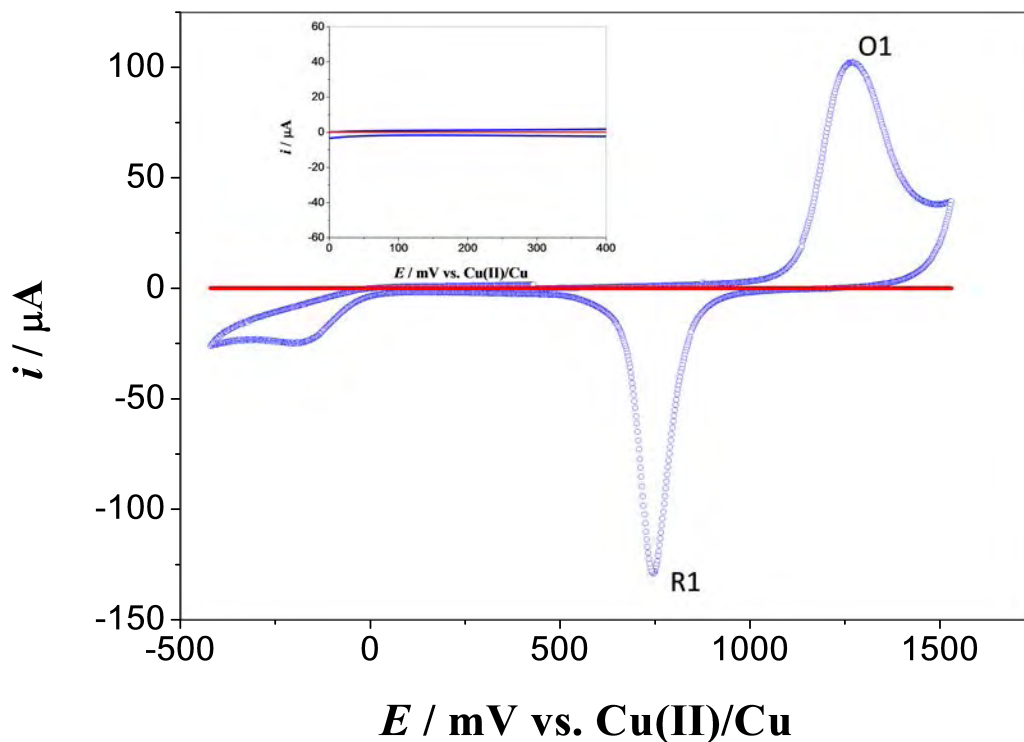


Figura 3.3. Espectro UV-Vis de las nanopartículas de oro

3.3.3. Deposición de Cu a subpotenciales sobre AuNPs

Voltametrías cíclicas

En la figura 3.4 se muestran los dos picos que se forman al realizar una voltametría cíclica en una solución que contiene Cu (II), utilizando el electrodo de Si(1 1 1)-AuNPs. El pico catódico se asocia a una monocapa de cobre formada sobre la superficie de las nanopartículas mientras que el pico de oxidación se asocia al redisolución de dicha monocapa. Cabe destacar que aunque hay reportes de que el cobre se electrodeposita sobre el Si(1 1 1), este proceso de reducción ocurre a potenciales más negativos que -1.0 V vs. Cu (II)/Cu (0)[2-6].

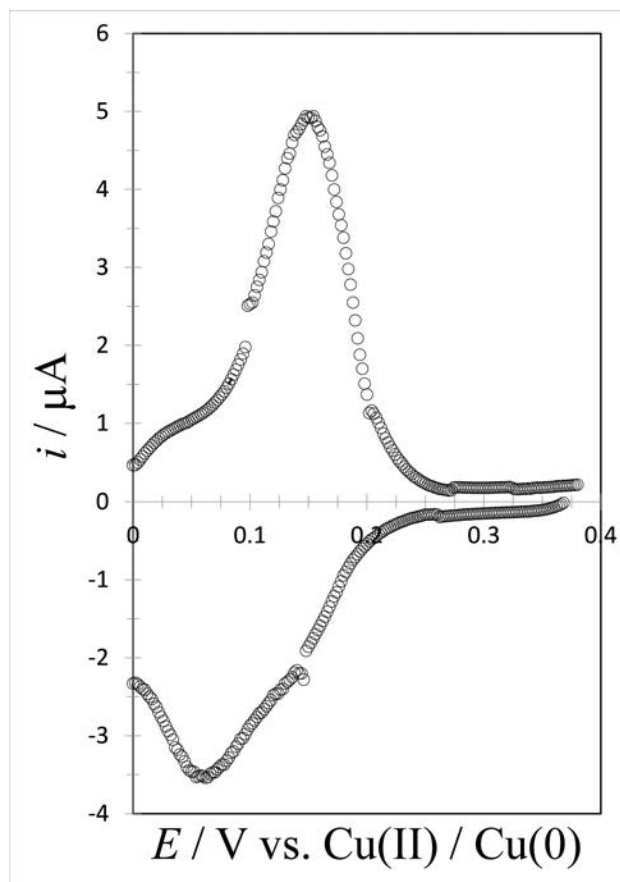


Figura 3.4. Voltametría cíclica en el sistema Si(111)-AuNPs / 5.0 milliM CuSO_4 , 0.5 M H_2SO_4 . El barrido de potencial inició a 375 mV en dirección negativa a 5.0 mV s^{-1} .

En los sistemas de superficies de Au(111) la voltametría cíclica suele mostrar dos picos de reducción bien definidos que se asocian a cambios durante la formación de la monocapa de cobre[19, 25, 31]. En estos casos, el pico que ocurre a potenciales más positivos se asocia al reordenamiento de cobre adsorbido de manera aleatoria a una estructura de colmena ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°, mientras que el segundo pico, a potenciales más negativos corresponde a una transición de la estructura de colmena a una estructura isomórfica (1×1) en una monocapa que recubre completamente la superficie del oro. Es por esto que una explicación razonable al hecho de que en la figura 3.4 se observe un solo pico, es que ocurra una solo transición de estructura: de cobre adsorbida aleatoriamente a la monocapa (1×1). Esto es prueba de que la cinética y el mecanismo de electrodeposición a subpotenciales (UPD) de cobre sobre oro dependen significativamente de la estructura superficial del último. La complejidad de los procesos UPD de cobre sobre superficies planas de cobre ha sido estudiada por Rikvold y colaboradores[18, 26] mediante simulaciones numéricas de red de gas y por Oviedo y colaboradores[30] mediante modelos de mecánica cuánticos.

Simulación de voltamogramas

La forma del voltamograma de la figura 3.4 es similar a la de una reacción de adsorción de una especie sobre un electrodo, pero además, es conocido que la especie de Cu en cuestión se adsorbe sobre las superficies electródicas y que la reacción de electrodeposición resulta en una monocapa de cobre; es por estas razones que se decidió analizar la voltametría cíclica en términos del recubrimiento superficial de acuerdo a la ecuación 3.1[35]. Cuando existe una interacción de naturaleza lateral entre la especie en su estado oxidado (Ox) y su estado reducido (Re), especies que formarán parte de la monocapa sobre el electrodo, la forma de la curva corriente-potencial dependerá de las energías de interacción de Ox con Ox , Re con Re y Ox con Re . Para este caso se debe utilizar la isoterma de Frumkin de donde se puede obtener la corriente a partir del recubrimiento superficial (θ), tal como se expresa en la ecuación 3.1. Dicha metodología es similar a la descrita por Barradas y Porter[36] para el análisis de procesos de nucleación y crecimiento bidimensional en términos del recubrimiento superficial, descritos también por Noel y Vasu[37].

$$i = \frac{z^2 F^2 S v \Gamma_0^*}{RT} \left(\frac{\theta_{Re} (1 - \theta_{Re})}{1 - 2\varepsilon g \theta_T \theta_{Re} (1 - \theta_{Re})} \right) \quad (3.1)$$

Donde θ_{Re} es la fracción superficial de Re , S es el área superficial del electrodo, z es el número de electrones transferidos en la reacción, v es la velocidad de barrido, R la constante de los gases ideales, T la temperatura absoluta, F la constante de Faraday, Γ_0^* es la concentración superficial total, ε es el número de moléculas de agua desplazadas durante la adsorción de Ox ó Re , $\theta_T = \theta_{Re} + \theta_{Ox}$ con θ_{Ox} como la fracción superficial de la especie Ox y $g = a_{Ox} + a_{Re} - 2a_{OxRe}$. En la última definición a_{Ox} , a_{Re} y a_{OxRe} corresponden a los parámetros de interacción entre Ox - Ox , Re - Re y Ox - Re respectivamente, siendo todos adimensionales.

La ecuación 3.1 puede parametrizarse usando $P_1 = \frac{z^2 F^2 S v \Gamma_0^*}{RT}$ y $P_2 = 2\varepsilon g \theta_T$ para resultar en:

$$i = P_1 \left(\frac{\theta_{Re} (1 - \theta_{Re})}{1 - P_2 \theta_{Re} (1 - \theta_{Re})} \right) \quad (3.2)$$

En la figura 3.5 se muestran una comparación entre los valores experimentales de la corriente en función del recubrimiento para la voltametría cíclica mostrada en la figura 3.4 y los valores teóricos obtenidos mediante ajuste no lineal a la ecuación 3.2 de tanto la rama anódica como la catódica de dicha voltametría.

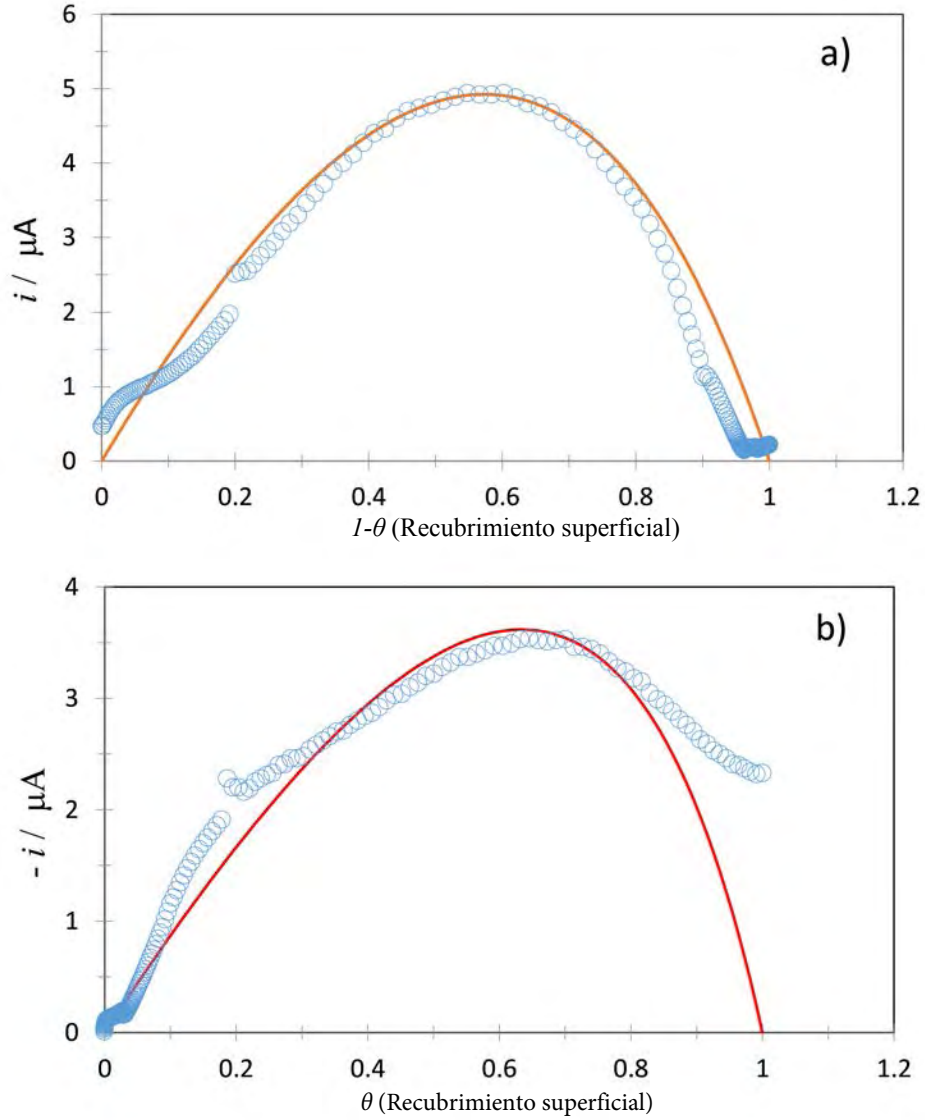


Figura 3.5. Comparación de las gráficas corriente-recubrimiento correspondientes a la rama anódica (a) y la rama catódica (b) de la voltametría cíclica mostrada en la figura 3.4.

Como puede observarse, ambos casos pueden ser explicados mediante el modelo de formación y disolución de monocapas en función del recubrimiento superficial, derivado de medidas de corriente[35-37]. Mediante el ajuste no lineal se obtuvieron los parámetros de $P_1 = 27(\pm 0.1) \mu A$ y $P_2 = -0.8(\pm 0.1)$ para la rama anódica y de $P_1 = 27(\pm 0.2) \mu A$ y $P_2 = -2.0(\pm 0.3)$ para la rama catódica. El hecho de que en ambos casos el valor de P_2 resulte en un valor distinto de cero significa que la interacción entre los adátomos de cobre es significativa en comparación con la interacción entre los adátomos y la superficie de oro. Este comportamiento es consistente con el hecho de que electrodeposición de cobre a subpotenciales forme una monocapa[36].

Estudio potencioestático, UPD

Hölzle y colaboradores[25] estudiaron la cinética y el mecanismo de la UPD de cobre sobre Au(111), Palomar-Pardavé y colaboradores estudiaron el proceso en tanto en superficies de Au(111)[19-21] como oro policristalino[21] mediante transitorios potencioestáticos de corriente. En dichos trabajos se demostró que sin importar la naturaleza cristalina de la superficie de Au, el mecanismo que logró describir transitorios de corriente experimental (ecuación 3.3) involucra un proceso de equilibrio adsorción-desorción tipo Langmuir (ecuación 3.4) y al menos un proceso de nucleación instantánea limitado por la incorporación de adátomos a la red de núcleos bidimensionales (ecuación 3.5).

$$i(t) = i_{ad}(t) + i_{2D-LI}(t) \quad (3.3)$$

Con:

$$i_{ad}(t) = k_1 \exp(-k_2 t) \quad (3.4)$$

Donde t es el tiempo de la perturbación de potencial, $k_1 = \frac{SE}{R_s}$, $k_2 = \frac{1}{R_s C}$ y

$$i_{2D-LI}(t) = k_3 t \exp(-k_4 t^2) \quad (3.5)$$

Con $k_3 = 2\pi z S F M h N_0 K_g^2 \rho^{-1}$ y $k_4 = \pi M^2 N_0 K_g^2 \rho^{-2}$ en donde E es el potencial aplicado, R_s es la resistencia de la solución, C la capacitancia de la doble capa, K_g es la constante de velocidad de crecimiento de los núcleos ($\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$), M es la masa molar del depósito, ρ la densidad del mismo, h es la altura de la capa formada y N_0 es la densidad numérica total de sitios activos disponibles para el proceso de nucleación sobre la superficie del electrodo.

Influencia del potencial aplicado en la UPD de Cu sobre AuNPs

En la figura 3.6 se muestran transitorios potencioestáticos de densidad de corriente obtenidos para el electrodo de Si(111)-AuNPs a diferentes potenciales aplicados junto con los ajustes teóricos a la ecuación 3.3. Los parámetros de ajuste se presentan en la tabla 3.1.

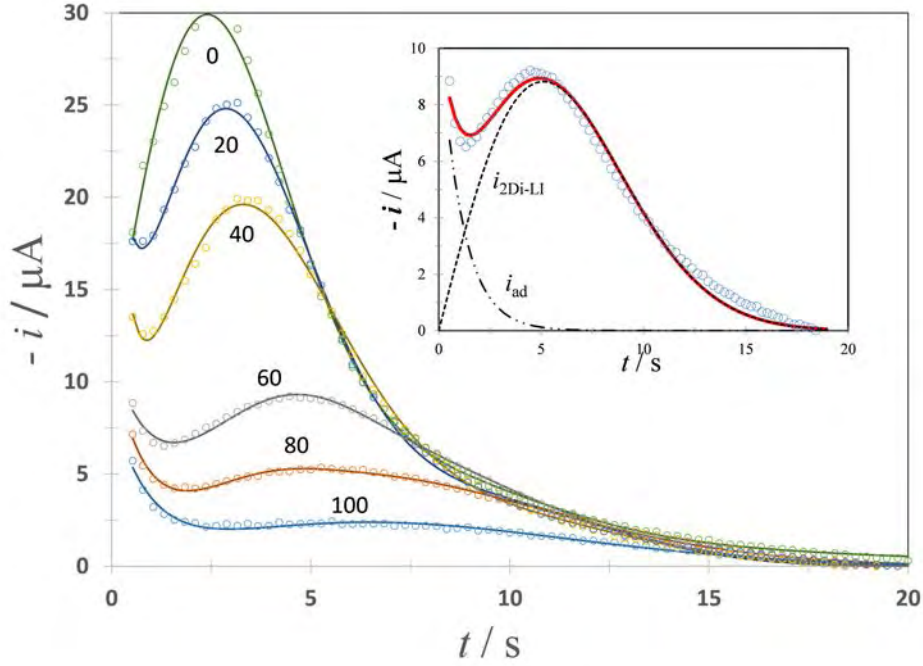


Figura 3.6. Comparación de los transitorios potenciostáticos de densidad de corriente experimentales (círculos) en el sistema Si(111)-AuNPs / 5.0 millim CuSO₄, 0.5 M H₂SO₄. El potencial inicial fue de 400 mV y se hizo un salto a cada uno de los potenciales presentados en la gráfica, que están en la misma unidad. Las líneas sólidas corresponden a los ajustes no lineales realizados de acuerdo a la ecuación 3.3. En el inserto se muestran las contribuciones individuales del proceso de adsorción (i_{ad}) y de la nucleación bidimensional instantánea limitada por la incorporación de adátomos ($i_{2\text{D-LI}}$) para un potencial de 60 mV.

Así puede notarse que la ecuación 3.3 describe los transitorios experimentales de manera precisa para todos los casos estudiados. Analizando el inserto de la figura 3.6 puede verse que a tiempos cortos la contribución dominante viene del proceso de adsorción, que desaparece para luego la corriente total consista completamente en la correspondiente al proceso de nucleación bidimensional controlada por difusión. Dicha transición puede estar relacionada con los cambios que ocurren durante los procesos de UPD de Cu sobre superficies de Au(111), los cuales son la adsorción aleatoria de adátomos de Cu en la superficie con una estructura de colmena ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30° y al acercar el potencial aplicado al potencial de equilibrio pasa a una estructura isomórfica (1×1) para formar una monocapa completa[18].

También la figura 3.6 puede notarse que los máximos de corriente son una característica claramente distinguible del resto de las curvas corriente-tiempo, por lo que se obtienen resultados claros de t_m e i_m (presentados en la tabla 3.1). Del inserto de la misma figura puede apreciarse durante el máximo de corriente, la única contribución significativa es la asociada a la nucleación bidimensional, por lo que solo aplica la ecuación 3.5 y la derivada de la misma en ese punto debe ser 0. La derivada de la ecuación 3.5 con respecto al tiempo resulta en:

$$t_m = \left(\frac{1}{2k_4} \right)^{1/2} = \frac{\rho}{(2\pi N_0)^{1/2} MK_g^2} \quad (3.6)$$

De esta ecuación se puede tomar logaritmo a ambos lados y luego derivar parcialmente con respecto a E :

$$\left(\frac{\partial \log t_m}{\partial E}\right) \cong -\frac{1}{2} \left(\frac{\partial \log k_4}{\partial E}\right) \quad (3.7)$$

Lo que ofrece una ecuación teórica para contrastar con un comportamiento experimental y así verificar si realmente los valores experimentales se acoplan a la teoría. En la figura 3.7 se muestran las curvas y ajustes obtenidos para dichas relaciones, y puede observarse que los comportamientos fueron totalmente lineales. La concordancia entre la evidencia experimental y los ajustes obtenidos significa que el modelo efectivamente puede describir la cinética y el mecanismo de electrodeposición de Cu sobre las nanopartículas de oro. Puede encontrarse aún más evidencia de que el mecanismo es representado por el modelo si se hace notar que de acuerdo a los modelos de nucleación bidimensional[38, 39] el producto de $i_m t_m$ debe ser igual $0.606q_M$, donde q_M es la carga de la monocapa; el valor de la carga se obtuvo a partir de la rama catódica de la figura 3.4 y en la tabla 3.1 puede notarse que el resultado del producto se cumple razonablemente para todos los potenciales.

Tabla 3.1. Coordenadas de máximos de corriente y parámetros de ajuste obtenidos a partir ajustes no lineales a la ecuación 3.3 para los transitorios experimentales de la figura 3.6. El error de los cálculos se obtuvo al realizar tres mediciones para cada potencial. La carga se obtuvo mediante la integración de la rama anódica de la voltametría cíclica en la figura 3.4.

E/mV	t_m/s	$i_m/\mu\text{A}$	$k_1/\mu\text{A}$	k_2/s^{-1}	$k_3/\mu\text{A s}^{-1}$	$10^3 k_4/\text{s}^{-1}$	$q/\mu\text{C}$	$i_m t_m q^{-1}$
100	6.05(±0.02)	2.20(±0.04)	8.65(±0.31)	1.02(±0.04)	0.60(±0.01)	11.6(±0.2)	21.5	0.62
80	5.25(±0.01)	5.53(±0.08)	9.50(±0.39)	0.91(±0.04)	1.44(±0.02)	13.9(±0.2)	54.4	0.53
60	4.47(±0.04)	9.21(±0.06)	10.83(±0.68)	0.90(±0.07)	2.85(±0.05)	19.2(±0.3)	68.2	0.60
40	3.16(±0.02)	19.92(±0.08)	11.20(±0.44)	0.71(±0.04)	6.20(±0.02)	40(±1)	81.9	0.77
20	2.63(±0.01)	24.82(±0.02)	11.85(±0.56)	0.32(±0.07)	9.11(±0.27)	55(±1)	93.7	0.70
0	2.10(±0.02)	29.58(±0.01)	12.92(±0.52)	0.30(±0.05)	12.78(±0.30)	72.6(±1.1)	103.5	0.60

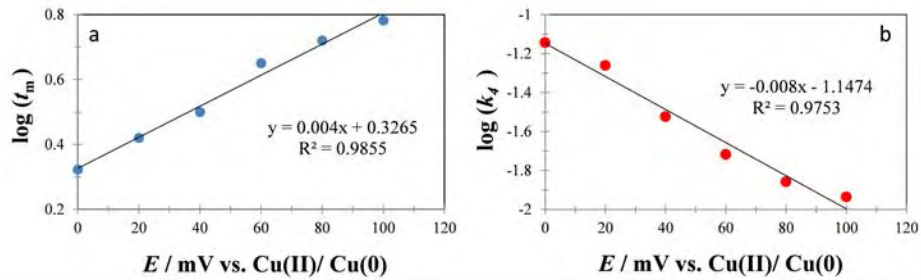


Figura 3.7. Variación del tiempo del máximo de corriente (a) en función del potencial para los transitorios de corriente presentados en la figura 3.6 y la dependencia del parámetro de ajuste k_4 obtenido mediante ajustes no lineales, al mismo grupo de transitorios, en función del potencial. Las rectas y ecuaciones corresponden a ajustes lineales realizados a los puntos.

De las ecuaciones 3.4 y 3.5 pueden estimarse las densidades de carga debidas al proceso de

adsorción (q_{ad}) y al de nucleación bidimensional (q_{2D}) de acuerdo a las relaciones:

$$q_{ad} = k_1/k_2 \quad (3.8)$$

$$q_{2D} = k_3/2k_4 \quad (3.9)$$

En la figura 3.8 se muestra la dependencia de la carga total y de sus contribuciones individuales ($q = q_{ad} + q_{2D}$) en función del potencial. Destaca que el recubrimiento de la superficie se puede controlar mediante el potencial aplicado y que al acercarse al potencial de equilibrio, la contribución de la adsorción aumenta con respecto a los potenciales más positivos. De los datos en la tabla 3.1 puede una notarse una tendencia de k_1 a aumentar al llevar el potencial a valores menos positivos mientras que k_2 , correspondiente a la tasa de adsorción, decrece significativamente. Esto puede estar relacionado al hecho de que la capacidad de adsorción disminuye luego de que se completa la formación de la monocapa.

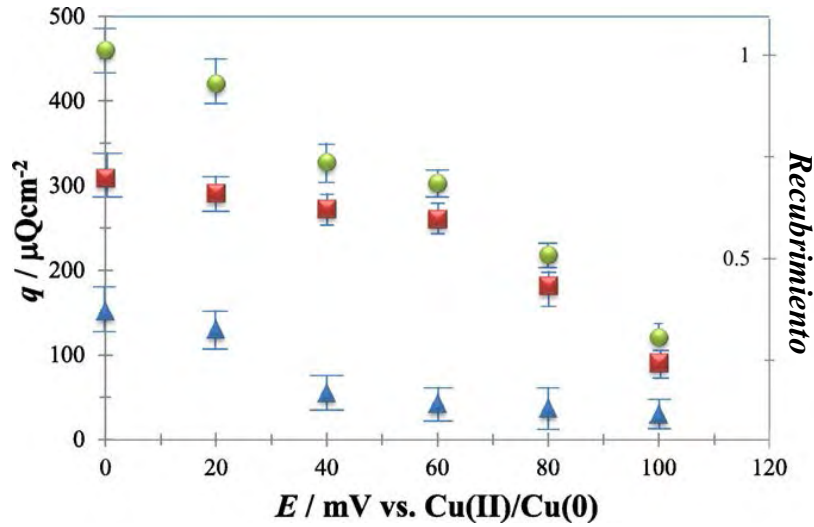


Figura 3.8. Densidad de carga de electrodeposición de Cu y su recubrimiento superficial correspondiente en función del potencial. En la figura se muestran las cargas debido a la nucleación bidimensional (cuadros), la corriente de adsorción (triángulos) y la corriente total (círculos), obtenidas de las ecuaciones 3.8 y 3.9 utilizando los parámetros reportados en la tabla 3.1.

Transición UPD-OPD

Luego de realizar los transitorios de la manera indicada anteriormente, se cambió el programa de potencial para estudiar un comportamiento particular. Como potencial inicial se utilizó $E_i = 400$ mV para el cual las nanopartículas de oro se encuentran libres de depósito. El pulso de potencial se realizó entonces hasta un valor (E_f) dentro de la zona de electrodeposición a sobrepotenciales (OPD) donde $E_f < E_{eq}$. En la figura 3.9 se muestran estos transitorios, los cuáles exhibieron dos picos de corriente debido a que experimentan una transición de nucleación bidimensional, antes del potencial de equilibrio, a nucleación tridimensional después de dicho potencial. Estos transitorios se ajustaron a la ecuación 3.10, propuesta por Palomar-Pardavé y colaboradores[19, 40] para

explicar transitorios de corriente en donde hay transiciones de electrodeposición bidimensional progresiva ($j_{2Dp-LI}(t)$) a instantánea ($j_{2Di-LI}(t)$) y de nucleación bidimensional a tridimensional controlada por difusión ($j_{3D-dc}(t)$).

$$j(t) = j_{ad}(t) + j_{2Di-LI}(t) + j_{2Dp-LI}(t) + j_{3D-dc}(t) \quad (3.10)$$

Donde la nucleación bidimensional progresiva está dada por:

$$j_{2Dp-LI}(t) = k_5 t^2 \exp(-k_6 t^3) \quad (3.11)$$

Con $k_5 = \pi z F M h A N_0 K_g^2 \rho^{-1}$ y $k_6 = \pi M^2 A N_0 K_g^2 (3\rho^2)^{-1}$. El proceso de nucleación tridimensional controlado por difusión se representa mediante el modelo de Scharifker y Mostany[41]:

$$j(t) = \left(P_1 t^{-1/2} \right) \left(1 - \exp \left\{ -P_2 \left[t - \frac{1 - \exp(-P_3 t)}{P_3} \right] \right\} \right) \quad (3.12)$$

Donde

$$P_1 = \frac{2FD^{1/2}c_0}{\pi^{1/2}} \quad (3.13)$$

$$P_2 = N_0 \pi k D \quad (3.14)$$

$$P_3 = A \quad (3.15)$$

$$k = (8\pi c_0 / \rho)^{1/2} \quad (3.16)$$

Para las que A es la velocidad de nucleación, c_0 la concentración en el seno de la solución y D es el coeficiente de difusión del ion metálico.

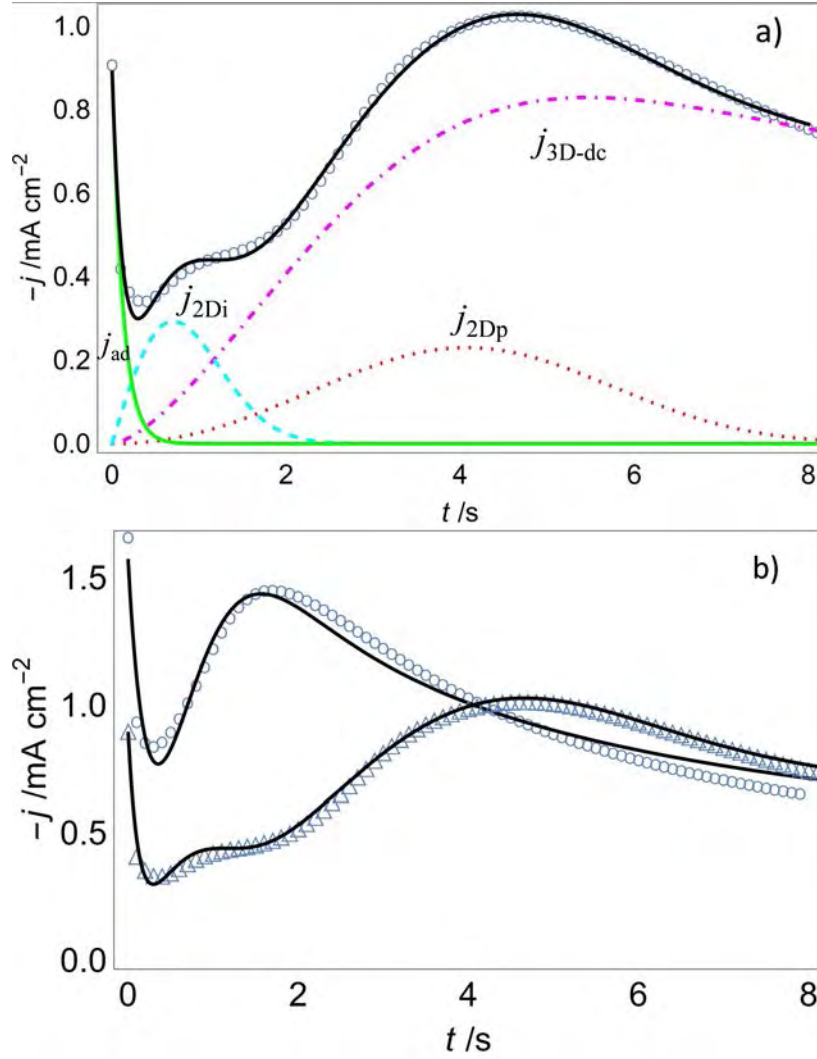


Figura 3.9. a) Comparación de datos experimentales (círculos) de transitorios potencioestáticos de corriente en el sistema Si(111)-AuNPs / 5.0 milliM CuSO₄, 0.5 M H₂SO₄ y del ajuste teórico no lineal a la ecuación 3.10 realizado a dichos datos (línea sólida). El salto de potencial se realizó desde 400 hasta -60 mV, también se muestran las contribuciones individuales de la corriente de adsorción, la nucleación bidimensional y la tridimensional. b) Transitorios de corriente para el mismo sistema con un salto de potencial de 400 a -60 mV (triángulos) y de 0 a -60 mV (círculos) con los ajustes teóricos de acuerdo a la ecuación 3.10 y 3.17 respectivamente.

En la figura 3.9a puede evidenciarse que a tiempos menores que 2 s el transitorio de corriente está compuesto principalmente nucleación 2D instantánea pero luego de ese tiempo es dominado por la nucleación 3D, aunque la nucleación 2D progresiva estuvo presente en todo el transitorio. El origen de la capa formada por la nucleación 2D progresiva en simultáneo con la 3D es desconocido y requiere una mayor investigación. De la figura 3.9b que si el potencial inicial se fija en el potencial de equilibrio, el transitorio de corriente muestra un solo pico y puede representarse mediante la ecuación 3.17.

$$j(t) = j_{ad}(t) + j_{3D-dc}(t) \quad (3.17)$$

Los resultados ajustados de la figura 3.9 se presentan en la tabla 3.2, donde se observa que cuando ocurre una transición de mecanismos de nucleación, la nucleación 3D se hace más lenta. Además, los núcleos tridimensionales se deben formar siempre sobre la capa bidimensional; este modelo de crecimiento cristalino es conocido como Stranski-Krastanov[24]

Tabla 3.2. Parámetros de adsorción y nucleación obtenidos de ajustes no lineales a las ecuaciones 3.10 y 3.17 de los transitorios experimentales presentados en la figura 3.9.

	$j_{ad}(t)$		$j_{2Di-LI}(t)$	$j_{2Dp-LI}(t)$	$j_{3D-de}(t)$		
	k_1	k_2	$N_0 K_g^2$	$AN_0 K_g^2$	$10^5 D$	A	$10^{-6} N_0$
Perturbación	/mA cm ⁻²	/s ⁻¹	/mol ² cm ⁻⁶ s ⁻¹	/mol ² cm ⁻³ s ⁻¹	/cm ² s ⁻¹	/s ⁻¹	/cm ⁻²
400 a -60 mV	0.81(±0.02)	6.6(±0.3)	0.002(±0.001)	0.00005(±0.00002)	1.3(±0.2)	0.00004(±0.00001)	1582(±8)
0 a -60 mV	1.56(±0.05)	4.0(±0.3)	-	-	1.3(±0.1)	0.27(±0.01)	4.45(±0.01)

3.4. Conclusiones

Se demostró que la electrodeposición a subpotenciales de Cu sobre nanopartículas de oro soportadas en una oblea de Si(111) sigue un mecanismo en donde ocurren simultáneamente un proceso de adsorción y uno de nucleación bidimensional. Se presentaron formalismos teóricos capaces de describir adecuadamente estos procesos y que permiten obtener las contribuciones individuales de cada uno. También se demostró que la electrodeposición a sobrepotenciales de Cu en este sistema siempre ocurre mediante nucleación tridimensional sobre una monocapa de Cu.

Referencias

- [1] Inder P. Batra, ed. *Metallization and Metal-Semiconductor Interfaces*. Vol. 195. NATO ASI Series. Boston, MA: Springer US, 1989.
- [2] Sang-Ho An, Tae-Hyuk Lim, Young-Ho Kim, Sang-Eun Bae, Jung-Hyun Yoon y Chi-Woo J. Lee. «EC-STM studies on copper electrodeposition at n-Si(111):H electrodes». *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. Nanoscience and Nanotechnology **313-314** (Supplement C 1 de feb. de 2008), págs. 339-342. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2007.04.153.
- [3] J. C Ziegler, A Reitzle, O Bunk, J Zegenhagen y D. M Kolb. «Metal deposition on n-Si(111):H electrodes». *Electrochimica Acta* **45** (13 de oct. de 2000), págs. 4599-4605. DOI: 10.1016/S0013-4686(00)00611-3.
- [4] Ma. Bernarda Quiroga Argañaraz, Cecilia I. Vázquez y Gabriela I. Lacconi. «Copper electrodeposition onto hydrogenated Si(111) surfaces: Influence of thiourea». *Journal of Electroanalytical Chemistry* **639** (15 de feb. de 2010), págs. 95-101. DOI: 10.1016/j.jelechem.2009.11.028.

- [5] Chunxin Ji, Gerko Oskam y Peter C. Searson. «Electrodeposition of Copper on Silicon from Sulfate Solution». *Journal of The Electrochemical Society* **148** (1 de nov. de 2001), págs. C746-C752. DOI: 10.1149/1.1410969.
- [6] A. Reitzle, F. U. Renner, T. L. Lee, J. Zegenhagen y D. M. Kolb. «Electrochemical growth of copper on well-defined n-Si(111):H surfaces». *Surface Science* **576** (10 de feb. de 2005), págs. 19-28. DOI: 10.1016/j.susc.2004.11.038.
- [7] S. Jakob y W. Schindler. «Impact of electric fields on the Co electrodeposition onto n-Si(111):H Surfaces». *Surface Science. Surface Science and Electrochemistry - 20 years later* **631** (Supplement C 1 de ene. de 2015), págs. 178-184. DOI: 10.1016/j.susc.2014.08.002.
- [8] K. H. Kim, J. D. Lee, J. J. Lee, B. Y. Ahn, H. S. Kim e Y. W. Shin. «Growth of α -Fe films on n-Si(111) substrate by pulsed electrodeposition in a non-aqueous solution». *Thin Solid Films* **483** (1 de jul. de 2005), págs. 74-78. DOI: 10.1016/j.tsf.2004.12.031.
- [9] Miroslav Kolíbal, Martin Konečný, Filip Ligmajer, David Škoda, Tomáš Vystavěl, Jakub Zlámál, Peter Varga y Tomáš Šíkola. «Guided Assembly of Gold Colloidal Nanoparticles on Silicon Substrates Prepatterned by Charged Particle Beams». *ACS Nano* **6** (27 de nov. de 2012), págs. 10098-10106. DOI: 10.1021/nn3038226.
- [10] Yoshinori Yamanoi, Tetsu Yonezawa, Naoto Shirahata e Hiroshi Nishihara. «Immobilization of Gold Nanoparticles onto Silicon Surfaces by Si-C Covalent Bonds». *Langmuir* **20** (1 de feb. de 2004), págs. 1054-1056. DOI: 10.1021/la036437c.
- [11] Khatijah A. Yaacob y Gooi Wyn Gyn. «Formation of Gold Nanoparticles Film on Silicon Wafer by Self-Assembled Method». *Advanced Materials Research* **795** (2013), págs. 726-731. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.795.726.
- [12] Fei Li, Ilenia Ciani, Paolo Bertoncello, Patrick R. Unwin, Jianjun Zhao, Christopher R. Bradbury y David J. Fermin. «Scanning Electrochemical Microscopy of Redox-Mediated Hydrogen Evolution Catalyzed by Two-Dimensional Assemblies of Palladium Nanoparticles». *The Journal of Physical Chemistry C* **112** (1 de jul. de 2008), págs. 9686-9694. DOI: 10.1021/jp8001228.
- [13] Michel Carrara, Joseph J. Kakkassery, Jean-Pierre Abid y David J. Fermín. «Modulation of the Work Function in Layer-by-Layer Assembly of Metal Nanoparticles and Poly-L-lysine on Modified Au Surfaces». *ChemPhysChem* **5** (19 de abr. de 2004), págs. 571-575. DOI: 10.1002/cphc.200301212.
- [14] Joseph J. Kakkassery, Jean-Pierre Abid, Michel Carrara y David J. Fermín. «Electrochemical and optical properties of two dimensional electrostatic assembly of Au nanocrystals». *Faraday Discuss.* **125** (2004), págs. 157-169. DOI: 10.1039/B303440B.

- [15] J. Aldana-González, M. Palomar-Pardavé, S. Corona-Avendaño, M.G. Montes de Oca, M.T. Ramírez-Silva y M. Romero-Romo. «Gold nanoparticles modified-ITO electrode for the selective electrochemical quantification of dopamine in the presence of uric and ascorbic acids». *Journal of Electroanalytical Chemistry* **706** (oct. de 2013), págs. 69-75. DOI: 10.1016/j.jelechem.2013.07.037.
- [16] J. Aldana-González, J. Olvera-García, M.G. Montes de Oca, M. Romero-Romo, M.T. Ramírez-Silva y M. Palomar-Pardavé. «Electrochemical quantification of the electro-active surface area of Au nanoparticles supported onto an ITO electrode by means of Cu upd». *Electrochemistry Communications* **56** (jul. de 2015), págs. 70-74. DOI: 10.1016/j.elecom.2015.04.014.
- [17] H. Tang, J. H. Chen, M. Y. Wang, L. H. Nie, Y. F. Kuang y S. Z. Yao. «Controlled synthesis of platinum catalysts on Au nanoparticles and their electrocatalytic property for methanol oxidation». *Applied Catalysis A: General* **275** (8 de nov. de 2004), págs. 43-48. DOI: 10.1016/j.apcata.2004.07.018.
- [18] Jun Zhang, Yung-Eun Sung, Per Arne Rikvold y Andrzej Wieckowski. «Underpotential deposition of Cu on Au(111) in sulfate-containing electrolytes: A theoretical and experimental study». *The Journal of Chemical Physics* **104** (8 de abr. de 1996), págs. 5699-5712. DOI: 10.1063/1.471769.
- [19] Manuel Palomar-Pardavé, Ignacio González y Nikola Batina. «New Insights into Evaluation of Kinetic Parameters for Potentiostatic Metal Deposition with Underpotential and Overpotential Deposition Processes». *The Journal of Physical Chemistry B* **104** (1 de abr. de 2000), págs. 3545-3555. DOI: 10.1021/jp9931861.
- [20] Alejandro Martínez-Ruíz, Manuel Palomar-Pardavé y Nikola Batina. «Overpotential deposition of copper on an iodine-modified Au(111) electrode». *Electrochimica Acta* **53** (1 de ene. de 2008), págs. 2115-2120. DOI: 10.1016/j.electacta.2007.09.011.
- [21] M. Palomar-Pardavé, E. Garfias-García, M. Romero-Romo, M.T. Ramírez-Silva y N. Batina. «Influence of the substrate's surface structure on the mechanism and kinetics of the electrochemical UPD formation of a copper monolayer on gold». *Electrochimica Acta* **56** (nov. de 2011), págs. 10083-10092. DOI: 10.1016/j.electacta.2011.08.105.
- [22] Patricio Vélez, Angel Cuesta, Ezequiel P. M. Leiva y Vicente A. Macagno. «The underpotential deposition that should not be: Cu(1×1) on Au(111)». *Electrochemistry Communications* **25** (Supplement C 1 de nov. de 2012), págs. 54-57. DOI: 10.1016/j.elecom.2012.09.024.
- [23] O. A. Oviedo, L. Reinaudi y E. P. M. Leiva. «The limits of underpotential deposition in the nanoscale». *Electrochemistry Communications* **21** (Supplement C 1 de jul. de 2012), págs. 14-17. DOI: 10.1016/j.elecom.2012.05.001.
- [24] Alexander Milchev. *Electrocrystallization fundamentals of nucleation and growth*. Boston, Mass.: Kluwer Academic Publishers, 2002.

- [25] M.H. Hölzle, U. Retter y D.M. Kolb. «The kinetics of structural changes in Cu adlayers on Au(111)». *Journal of Electroanalytical Chemistry* **371** (jun. de 1994), págs. 101-109. DOI: 10.1016/0022-0728(93)03235-H.
- [26] Gregory Brown, Per Arne Rikvold, M. A. Novotny y Andrzej Wieckowski. «Simulated Dynamics of Underpotential Deposition of Cu with Sulfate on Au(111)». *Journal of The Electrochemical Society* **146** (1 de mar. de 1999), págs. 1035-1040. DOI: 10.1149/1.1391717.
- [27] Yongxin Li, Jonathan T. Cox y Bo Zhang. «Electrochemical Responses and Electrocatalysis at Single Au Nanoparticles». *Journal of the American Chemical Society* **132** (10 de mar. de 2010), págs. 3047-3054. DOI: 10.1021/ja909408q.
- [28] Stephen W. T. Price, Jonathon D. Speed, Prabalini Kannan y Andrea E. Russell. «Exploring the First Steps in Core-Shell Electrocatalyst Preparation: In Situ Characterization of the Underpotential Deposition of Cu on Supported Au Nanoparticles». *Journal of the American Chemical Society* **133** (7 de dic. de 2011), págs. 19448-19458. DOI: 10.1021/ja206763e.
- [29] Blake J. Plowman y Richard G. Compton. «Inhibition of Cu Underpotential Deposition on Au Nanoparticles: The Role of the Citrate Capping Agent and Nanoparticle Size». *ChemElectroChem* **1** (11 de jun. de 2014), págs. 1009-1012. DOI: 10.1002/celec.201400015.
- [30] Oscar Alejandro Oviedo, Luis Reinaudi, Silvana Garcia y Ezequiel Pedro Marcos Leiva. *Underpotential Deposition*. Monographs in Electrochemistry. DOI: 10.1007/978-3-319-24394-8. Cham: Springer International Publishing, 2016.
- [31] D. M Kolb. «Structure studies of metal electrodes by in-situ scanning tunneling microscopy». *Electrochimica Acta* **45** (3 de mayo de 2000), págs. 2387-2402. DOI: 10.1016/S0013-4686(00)00328-5.
- [32] John Turkevich, Peter Cooper Stevenson y James Hillier. «A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold». *Discussions of the Faraday Society* **11** (1951), pág. 55. DOI: 10.1039/df9511100055.
- [33] G. Frens. «Controlled Nucleation for the Regulation of the Particle Size in Monodisperse Gold Suspensions». *Nature Physical Science* **241** (1 de ene. de 1973), pág. 20. DOI: 10.1038/physci241020a0.
- [34] Nicola E. Cant, Hao-Li Zhang, Kevin Critchley, Tetyana A. Mykhalyk, Geoffrey R. Davies y Stephen D. Evans. «Fabrication and Characterization of Self-Assembled Nanoparticle/Polyelectrolyte Multilayer Films». *The Journal of Physical Chemistry B* **107** (1 de dic. de 2003), págs. 13557-13562. DOI: 10.1021/jp035388+.
- [35] Allen J. Bard y Larry R. Faulkner. *Electrochemical methods: fundamentals and applications*. 2nd ed. New York: Wiley, 2001.

- [36] R. G. Barradas y J. D. Porter. «Studies in electrocrystallization: Part IV. Experimental investigation of two-dimensional nucleation-growth processes in terms of surface coverages derived from transient measurements». *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **110** (10 de jul. de 1980), págs. 159-180. DOI: 10.1016/S0022-0728(80)80373-1.
- [37] Michael Noel y K. I Vasu. *Cyclic voltammetry and the frontiers of electrochemistry*. OCLC: 904762224. New Delhi [etc.: Oxford & IBH Publishing, 1990.
- [38] V. Bostanov, W. Obretenov, G. Staikov y E. Budevski. «Monolayer formation by instantaneous two-dimensional nucleation in the case of electrolytic crystal growth». *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **146** (10 de mayo de 1983), págs. 303-312. DOI: 10.1016/S0022-0728(83)80591-9.
- [39] Alexander Milchev e Ivan Krastev. «Two-dimensional progressive and instantaneous nucleation with overlap: The case of multi-step electrochemical reactions». *Electrochimica Acta* **56** (1 de feb. de 2011), págs. 2399-2403. DOI: 10.1016/j.electacta.2010.11.025.
- [40] Manuel Palomar-Pardavé, Margarita Miranda-Hernández, Ignacio González y Nikola Batina. «Detailed characterization of potentiostatic current transients with 2D-2D and 2D-3D nucleation transitions». *Surface Science* **399** (1 de mar. de 1998), págs. 80-95. DOI: 10.1016/S0039-6028(97)00813-3.
- [41] B. R. Scharifker y J. Mostany. «Three-dimensional nucleation with diffusion controlled growth: Part I. Number density of active sites and nucleation rates per site». *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **177** (10 de oct. de 1984), págs. 13-23. DOI: 10.1016/0022-0728(84)80207-7.

Capítulo 4

Deposición de plata en solución acuosa bajo convección forzada

4.1. Introducción

La formación electroquímica de nuevas fases[1-4] como metales[5-7], polímeros conductores[8-10] y capas anódicas[11, 12] ha resultado ser un proceso clave en la industria tecnológica moderna. Estudiando estos procesos a través de transitorios potencioestáticos de corriente se ha logrado obtener modelos que describen la respuesta ante dichas perturbaciones para mecanismos de nucleación y crecimiento bidimensional[13-15] y tridimensional[5, 16-22], incluso cuando estas tienen reacciones concomitantes[23]. Entre estos, los modelos de nucleación tridimensional consideran que el proceso está controlada por la transferencia de masa en condiciones hidrostáticas (St) en donde el transitorio de densidad de corriente ($j_{St}(t)$) se obtiene del producto de la densidad radial de flujo descrita por la ecuación de Cottrell ($j_{Ct}(t)$) y un electrodo con una fracción de recubrimiento superficial que cambia en el tiempo ($\theta(t)$):

$$j_{St}(t) = j_{Ct}(t)\theta(t) = \frac{zFD^{1/2}C}{\pi^{1/2}t^{1/2}}\theta(t) \quad (4.1)$$

Donde z es el número de electrones transferidos, F es la constante de Faraday, D es el coeficiente de difusión y C es la concentración de la especie en el seno de la solución. El valor de la fracción de recubrimiento superficial cambia dependiendo del modelo utilizado.

Hasta la fecha, se han desarrollado pocos modelos[24, 25], basados en la metodología descrita por Scharifker y colaboradores[16, 17], para describir los transitorios potencioestáticos de corriente en condiciones de convección forzada. Dichos modelos sufren de desventajas como aplicarse solo a casos límite de mecanismos de nucleación, como instantánea y progresiva[24] o en situaciones donde la convección es tan elevada que los transitorios no presentan un máximo de corriente sino una corriente de estado estacionario[3, 25, 26]. Es por esto que proponemos un transitorio potencioestático de corriente teórico que describe de manera adecuada a los transitorios experimentales, sin importar el tipo de mecanismo de nucleación que ocurra ni la magnitud de la convección

aplicada al sistema.

4.2. Método Experimental

Se estudió la electrodeposición de plata a partir de una solución de 10 mM de AgNO_3 y 0.1 M de KNO_3 usado como electrolito soporte, ambos Aldrich de grado analítico y usando agua desionizada con una resistividad de 18.2 $\text{M}\Omega\text{ cm}$. La celda utilizada fue de tres electrodos y se desoxigenó con nitrógeno antes de cada experimento. El electrodo de trabajo fue un electrodo de disco rotatorio de carbono vítreo con una superficie de 0.1963 cm^2 , como contraelectrodo se utilizó un alambre de platino y el electrodo de referencia fue un electrodo de $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{SO}_4$, al cual se refieren todos los potenciales mencionados en este capítulo. Para controlar la velocidad angular del electrodo de disco rotatorio se usó un motor de corriente directa MSRX Speed Control, de Pine Instruments.

4.3. Resultados y discusión

4.3.1. Descripción teórica del modelo

Para un pulso de potencial la corriente límite puede describirse en el tiempo ($j_l(t)$) de la siguiente forma aproximada[27]:

$$j_l(t) = j_l(ss) \left[1 + 2 \sum_{m=1}^{\infty} \exp\left(-\frac{m^2 \pi^2 D t}{\delta_0^2}\right) \right] \quad (4.2)$$

Donde $j_l(ss)$ es la densidad de corriente en el estado estacionario, es decir, $\lim_{t \rightarrow \infty} j_l(t)$. Esta está dada por la ecuación de Levich[28]:

$$j_l(ss) = 0.62 z F D^{2/3} \omega^{1/2} \nu^{-1/6} C \quad (4.3)$$

Donde ω es la velocidad angular en (rad s^{-1}), ν es la viscosidad cinemática y δ_0 de la ecuación 4.2 es la longitud constante de la capa de difusión, la cual está dada por la ecuación:

$$\delta_0 = 1.61 D^{1/3} \omega^{-1/2} \nu^{1/6} \quad (4.4)$$

A tiempos cortos la longitud de la capa de difusión ($\delta(t)$) no es constante, es mucho más pequeña que δ_0 y se puede describir con la ecuación de Cottrell:

$$j(t) = \frac{z F D^{1/2} C}{\pi^{1/2} t^{1/2}} \quad (4.5)$$

El tiempo requerido para que la corriente alcance su estado estacionario se obtiene cuando se alcanza δ_0 . Levich[28] estimó el tiempo para que los flujos convectivo y difusivo tengan una magnitud

comparable, resultando en que el estado estacionario se alcanza en las electrólisis a potencial constante. Según este razonamiento, la longitud de la capa de difusión para un estado no estacionario ($\delta(t) = (\pi Dt)^{1/2}$) se iguala a la longitud de la misma en el estado estacionario, descrita en la ecuación 4.4 para un tiempo t_{s-0} :

$$t_{s0} = 0.83 \left(\frac{v}{D} \right)^{1/3} \omega^{-1} \quad (4.6)$$

Para obtener la ecuación del transitorio potenciostático de corriente que resulta de la nucleación múltiple y el crecimiento controlado por difusión se han seguido varias rutas que relacionan el flujo local hemiesférico a los núcleos en crecimiento con el flujo planar al grupo completo de núcleos[17-21]. Para el caso de condiciones hidrostáticas la densidad de corriente viene dada por el flujo difusivo a un electrodo con una fracción de área superficial $\theta(t)$:

$$j_s(t) = \frac{zFDC\theta(t)}{\delta(t)} \quad (4.7)$$

Donde la fracción de área superficial cubierta por zonas de difusión se puede expresar de la siguiente manera[17]:

$$\theta(t) = 1 - \exp \left\{ -N_0 \pi k D \left[t - \frac{1 - \exp(-At)}{A} \right] \right\} \quad (4.8)$$

Donde $k = (8\pi CM/\rho)^{1/2}$, para la cual ρ es la densidad. Para el caso en la convección forzada está presente, se propone que el transitorio de corriente ($j_{FC}(t)$) estará descrito por el flujo convectivo hacia una fracción superficial θ del electrodo:

$$j_{FC}(t) = j_l(t)\theta(t) \quad (4.9)$$

Si se sustituyen las ecuaciones 4.8 y 4.2 en la ecuación 4.9 se obtiene:

$$j_{FC}(t) = 0.62zFD^{2/3}\omega^{1/2}v^{-1/6}C \left[1 + 2 \sum_{m=1}^{\infty} \exp \left(-\frac{m^2 \pi^2 Dt}{\delta_0^2} \right) \right] (1 - \exp[-\phi At \Theta]) \quad (4.10)$$

En donde la expresión para la fracción superficial se abrevió de acuerdo a las ecuaciones:

$$\phi = \frac{N_0 \pi k D}{A} \quad (4.11)$$

$$\Theta = 1 - \frac{1 - \exp(-At)}{At} \quad (4.12)$$

En la figura 4.1 se presentan transitorios de corriente simulados usando la ecuación 4.10, donde se pueden observar características importantes que el modelo presenta. En primer lugar, cuando $\omega = 0$ el transitorio obtenido no es diferente a aquellos en los que después de alcanzar el máximo, la corriente decae de acuerdo a la ecuación de Cottrell. Para valores de $\omega > 0$ el comportamiento

cambia, ya que luego del máximo se alcanza un estado estacionario y la corriente se mantiene constante. Para los valores más altos de ω el máximo desaparece y en un tiempo rápido se alcanza el estado estacionario con su característica corriente límite. Este comportamiento ya se había observado experimentalmente en el caso de la nucleación de galio sobre un electrodo rotatorio de carbono vítreo a partir de un líquido iónico[29], en la electrodeposición de Cu_2O sobre un electrodo rotatorio de carbono vítreo a diferentes velocidades de rotación[30] y durante la electrodeposición de Cu[31] y de aleaciones CoFe[32] luego de imponer condiciones de convección a partir de un campo magnético. Sin embargo, aún no se ha presentado un modelo teórico para explicar este comportamiento.

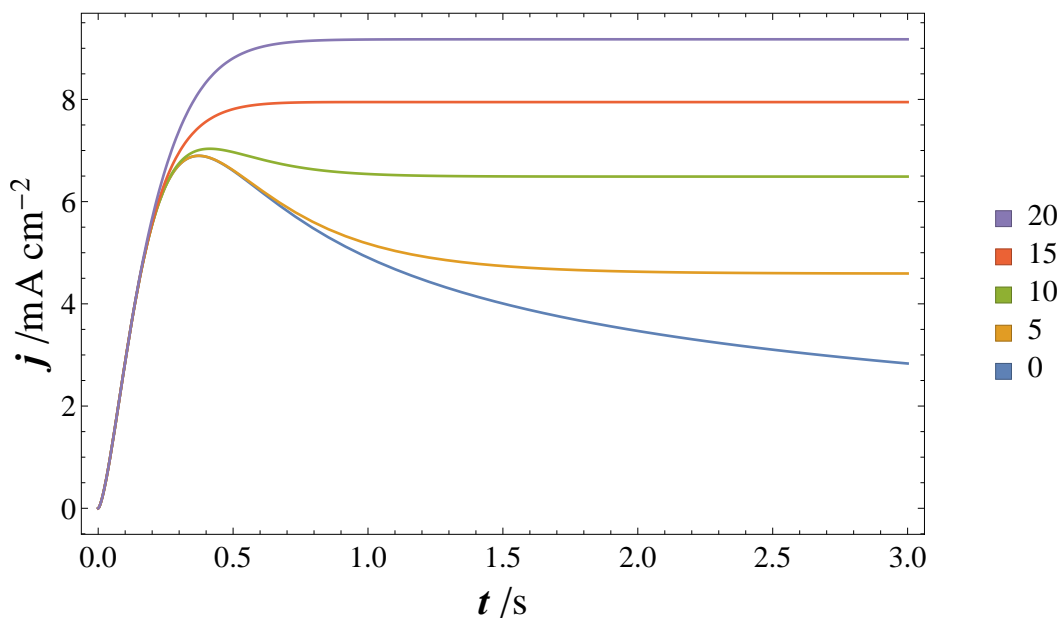


Figura 4.1. Transitorios potencioestáticos de corriente teóricos simulados a partir de la ecuación 4.10 con valores de $z = 1$, $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$, $D = 3 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $\nu = 0.01 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $C = 10^{-5} \text{ mol}^3 \text{ cm}^{-1}$, $A = 5 \text{ s}^{-1}$, $N_0 = 2 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$, $M = 107.87 \text{ g mol}^{-1}$ y $\rho = 10.47 \text{ g cm}^{-3}$. Los valores de ω están en la leyenda de la figura (rpm).

4.3.2. Análisis de transitorios potencioestáticos de corriente experimentales

En la figura 4.2 se muestra la voltametría cíclica de Ag sobre carbono vítreo, realizada para estudiar los potenciales a los cuales ocurren los procesos electroquímicos en este sistema. El voltamograma tiene una forma típica y puede apreciarse el sobrecruce asociado a la electrodeposición de metales y el potencial de equilibrio que resultó ser $E_{eq} = -43.56 \text{ mV}$.

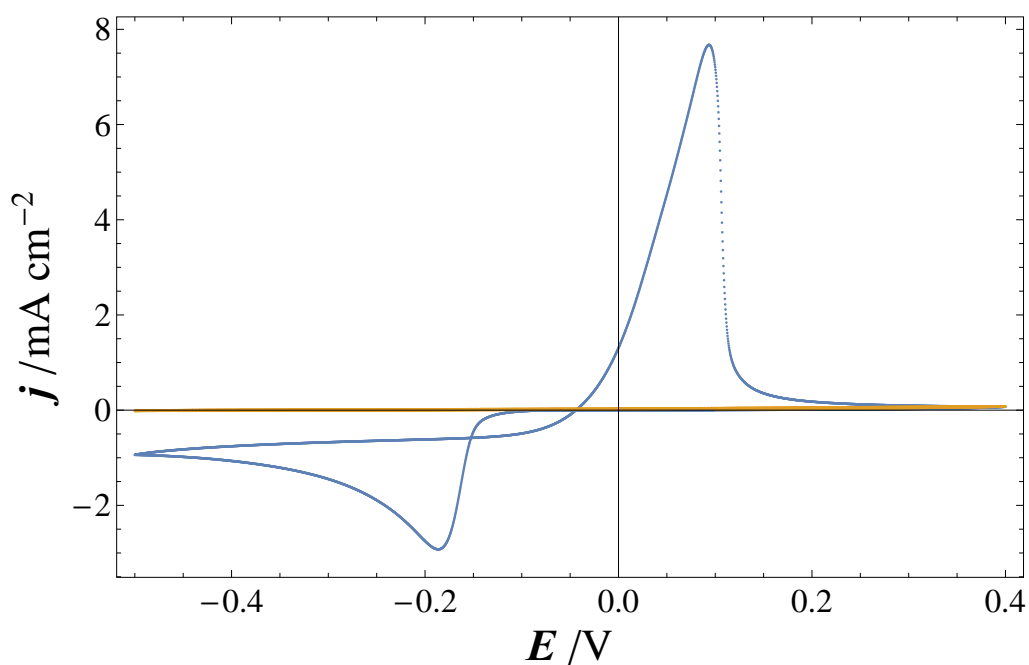


Figura 4.2. Voltametría cíclica de plata sobre carbono vítreo en condiciones estacionarias a $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$. La línea amarilla es la voltametría cíclica medida en el mismo disolvente pero en ausencia de plata.

De este sistema entonces se realizaron transitorios potencioestáticos a diferentes potenciales en condiciones hidrostáticas. Los transitorios obtenidos se muestran en la figura 4.3. Del blanco se puede apreciar que no existe interferencia de corrientes no faradaicas en los transitorios, por lo que la corriente medida se debe solo a la nucleación y crecimiento de plata. Estos transitorios muestran una forma típica y se ajustaron sin problemas al modelo de Scharifker y Mostany[17]. Los resultados de los ajustes se presentan en la tabla 4.1. Tanto A como N_0 aumentan con el sobrepotencial, como es esperado, y el coeficiente de difusión es similar al encontrado en sistemas comunes de plata.

Tabla 4.1. Parámetros cinéticos calculados a 0 rpm para transitorios de corriente a diferentes potenciales.

η / mV	A / s^{-1}	$N_0 \times 10^{-6} / \text{cm}^{-2}$	$D \times 10^5 / \text{cm s}^{-1}$
116.41	2.58	0.35	2.09
126.41	4.99	0.77	1.88
136.41	6.05	1.09	1.99

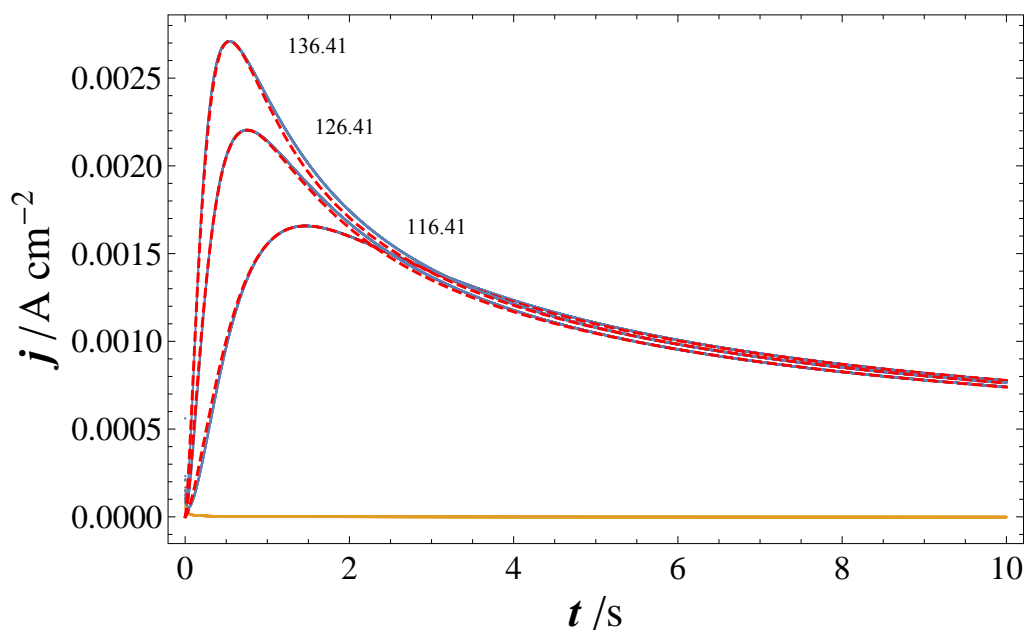


Figura 4.3. Transitorios potencioestáticos de corriente en el sistema de Ag en solución acuosa de 10 mM AgNO₃. La línea amarilla muestra un transitorio en dicho sistema cuando hay ausencia de plata. Los transitorios experimentales están en azul y las líneas rojas son los ajustes realizados al modelo Scharifker y Mostany, los sobrepotenciales en mV aparece indicados en la gráfica.

Luego se realizaron transitorios potencioestáticos variando la velocidad de rotación del electrodo, estos fueron ajustados a la ecuación 4.10 y los resultados se presentan en la figura 4.4. Los parámetros cinéticos del transitorios potencioestático se presentan la tabla 4.2. Puede notarse que el modelo arroja resultados similares para dichos parámetros a $\omega = 0$ rpm, pero al aumentar la velocidad de rotación se observa una tendencia a disminuir la velocidad de nucleación y el coeficiente de difusión, mientras que el valor de N_0 no muestra una tendencia clara.

Tabla 4.2. Parámetros cinéticos calculados a 0 rpm para transitorios de corriente a diferentes potenciales.

ω /rpm	A /s ⁻¹	$N_0 \times 10^{-6}$ /cm ⁻²	$D \times 10^5$ /cm s ⁻¹
0	2.6	0.45	2.06
20	1.96	0.36	2.19
40	0.96	0.76	1.48
60	0.62	0.22	1.64

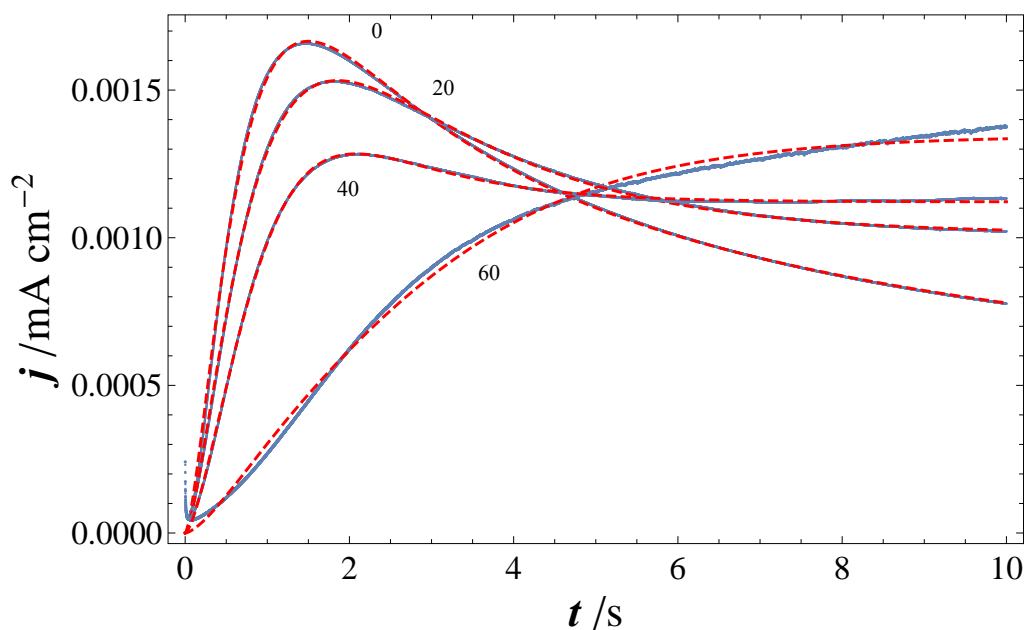


Figura 4.4. Transitorios potenciostáticos de corriente en el sistema de Ag en solución acuosa de 10 mM AgNO_3 bajo condiciones de convección forzada. Los transitorios experimentales están en azul y las líneas rojas son los ajustes realizados a la ecuación 4.10. Las velocidades de rotación (rpm) aparecen indicados en la gráfica.

Como se observa, los ajustes describen completamente los transitorios de corriente a diferentes velocidades de rotación, pero para obtener estos ajustes hubo que hacer un cambio sutil pero importante en el modelo: sustituir ω por $\omega/2$. Este cambio matemático significa que el modelo en su forma presente sobrestima la influencia de la transferencia de masa mediante difusión en el proceso de reducción. Una diferencia fundamental entre las figuras 4.3 y 4.4 es el hecho de que en la primera el máximo de corriente no se ve afectado por el cambio en velocidades de rotación, pero en los transitorios experimentales la magnitud del máximo de corriente disminuye al aumentar la velocidad de rotación. En cambio la corriente límite se comporta de manera esperada. Ya que el modelo de la ecuación 4.10 supone que el único cambio es el de aumentar el flujo de material hacia la solución, mientras que los resultados experimentales indican que debe ahondarse la investigación en el efecto de los fenómenos físicos de convección sobre las etapas iniciales de la nucleación.

4.4. Conclusiones

Se presentó un modelo de nucleación de metales que describe exitosamente los transitorios experimentales obtenidos en condiciones de convección forzada y en condiciones estacionarias. Este modelo es el primero en describir los transitorios de nucleación y crecimiento tridimensional controlado por la transferencia de masa sin importar la magnitud de la convección. El modelo

también permitió determinar que para obtener ecuaciones más refinadas para estas condiciones debe dirigirse la investigación hacia el estudio del efecto de la convección en las etapas iniciales de la nucleación.

Referencias

- [1] E Budevski, Georgi Staikov, W. J Lorenz y Wiley InterScience (Online service). *Electrochemical phase formation and growth: an introduction to the initial stages of metal deposition*. OCLC: 212132327. Weinheim; New York: VCH, 1996.
- [2] Alexander Milchev. *Electrocrystallization fundamentals of nucleation and growth*. Boston, Mass.: Kluwer Academic Publishers, 2002.
- [3] Michael E. Hyde y Richard G. Compton. «A review of the analysis of multiple nucleation with diffusion controlled growth». *Journal of Electroanalytical Chemistry* **549** (Supplement C 5 de jun. de 2003), págs. 1-12. DOI: 10.1016/S0022-0728(03)00250-X.
- [4] Alexander Milchev. «Electrochemical phase formation: some fundamental concepts». *Journal of Solid State Electrochemistry* **15** (1 de jul. de 2011), pág. 1401. DOI: 10.1007/s10008-011-1368-x.
- [5] Manuel Palomar-Pardavé, Ma Teresa Ramírez, Ignacio González, Abraham Serruya y Benjamín R. Scharifker. «Silver Electrocrystallization on Vitreous Carbon from Ammonium Hydroxide Solutions». *Journal of The Electrochemical Society* **143** (1 de mayo de 1996), págs. 1551-1558. DOI: 10.1149/1.1836678.
- [6] Darko Grujicic y Batric Pesic. «Electrochemical and AFM study of cobalt nucleation mechanisms on glassy carbon from ammonium sulfate solutions». *Electrochimica Acta* **49** (oct. de 2004), págs. 4719-4732. DOI: 10.1016/j.electacta.2004.05.028.
- [7] J. Mostany, B. R. Scharifker, K. Saavedra y C. Borrás. «Electrochemical nucleation and the classical theory: Overpotential and temperature dependence of the nucleation rate». *Russian Journal of Electrochemistry* **44** (jun. de 2008), págs. 652-658. DOI: 10.1134/S1023193508060049.
- [8] J. A. Cobos-Murcia, L. Galicia, A. Rojas-Hernández, M. T. Ramírez-Silva, R. Álvarez-Bustamante, M. Romero-Romo, G. Rosquete-Pina y M. Palomar-Pardavé. «Electrochemical polymerisation of 5-amino-1,10-phenanthroline onto different substrates. Experimental and theoretical study». *Polymer* **46** (7 de oct. de 2005), págs. 9053-9063. DOI: 10.1016/j.polymer.2005.07.026.
- [9] E. Garfias-García, M. Romero-Romo, M. T. Ramírez-Silva, J. Morales y M. Palomar-Pardavé. «Mechanism and kinetics of the electrochemical formation of polypyrrole under forced convection conditions». *Journal of Electroanalytical Chemistry* **613** (1 de feb. de 2008), págs. 67-79. DOI: 10.1016/j.jelechem.2007.10.013.

- [10] T. de J. Licona-Sánchez, G. A. Álvarez-Romero, L. H. Mendoza-Huizar, C. A. Galán-Vidal, M. Palomar-Pardavé, M. Romero-Romo, H. Herrera-Hernández, J. Uruchurtu y J. M. Juárez-García. «Nucleation and Growth Kinetics of Electrodeposited Sulfate-Doped Polypyrrole: Determination of the Diffusion Coefficient of SO₄²⁻ in the Polymeric Membrane». *The Journal of Physical Chemistry B* **114** (5 de ago. de 2010), págs. 9737-9743. DOI: 10.1021/jp102676q.
- [11] Antonio Hernández-Espejel, Manuel Palomar-Pardavé, Román Cabrera-Sierra, Mario Romero-Romo, María Teresa Ramírez-Silva y Elsa M. Arce-Estrada. «Kinetics and Mechanism of the Electrochemical Formation of Iron Oxidation Products on Steel Immersed in Sour Acid Media». *The Journal of Physical Chemistry B* **115** (3 de mar. de 2011), págs. 1833-1841. DOI: 10.1021/jp106851b.
- [12] M. Palomar-Pardavé, M. T. Ramírez-Silva, G. A. Vázquez-Coutiño, M. Romero-Romo, H. Herrera-Hernández y M. G. Montes de Oca-Yemha. «Electrocrystallization mechanism of iron phosphate coatings onto mild steel electrode surfaces». *Journal of Solid State Electrochemistry* **17** (1 de feb. de 2013), págs. 459-466. DOI: 10.1007/s10008-012-1882-5.
- [13] M.H. Hözlze, U. Retter y D.M. Kolb. «The kinetics of structural changes in Cu adlayers on Au(111)». *Journal of Electroanalytical Chemistry* **371** (jun. de 1994), págs. 101-109. DOI: 10.1016/0022-0728(93)03235-H.
- [14] M. Palomar-Pardavé, E. Garfías-García, M. Romero-Romo, M.T. Ramírez-Silva y N. Batina. «Influence of the substrate's surface structure on the mechanism and kinetics of the electrochemical UPD formation of a copper monolayer on gold». *Electrochimica Acta* **56** (nov. de 2011), págs. 10083-10092. DOI: 10.1016/j.electacta.2011.08.105.
- [15] J. Aldana-González, J. Olvera-García, M.G. Montes de Oca, M. Romero-Romo, M.T. Ramírez-Silva y M. Palomar-Pardavé. «Electrochemical quantification of the electro-active surface area of Au nanoparticles supported onto an ITO electrode by means of Cu upd». *Electrochemistry Communications* **56** (jul. de 2015), págs. 70-74. DOI: 10.1016/j.elecom.2015.04.014.
- [16] Benjamin Scharifker y Graham Hills. «Theoretical and experimental studies of multiple nucleation». *Electrochimica Acta* **28** (jul. de 1983), págs. 879-889. DOI: 10.1016/0013-4686(83)85163-9.
- [17] B. R. Scharifker y J. Mostany. «Three-dimensional nucleation with diffusion controlled growth: Part I. Number density of active sites and nucleation rates per site». *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **177** (10 de oct. de 1984), págs. 13-23. DOI: 10.1016/0022-0728(84)80207-7.
- [18] Benjamin R. Scharifker. «On the Theory of the Potentiostatic Current Transient for Diffusion-Controlled Three-Dimensional Electrocrystallization Processes». *Journal of The Electrochemical Society* **146** (1999), pág. 1005. DOI: 10.1149/1.1391713.

- [19] Luc Heerman y Anthony Tarallo. «Theory of the chronoamperometric transient for electrochemical nucleation with diffusion-controlled growth». *Journal of Electroanalytical Chemistry* **470** (jul. de 1999), págs. 70-76. DOI: 10.1016/S0022-0728(99)00221-1.
- [20] Luc Heerman y Anthony Tarallo. «Electrochemical nucleation with diffusion-limited growth. Properties and analysis of transients». *Electrochemistry Communications* **2** (feb. de 2000), págs. 85-89. DOI: 10.1016/S1388-2481(99)00144-7.
- [21] Luc Heerman, Edward Matthijs y Steven Langerock. «The concept of planar diffusion zones. Theory of the potentiostatic transient for multiple nucleation on active sites with diffusion-controlled growth». *Electrochimica Acta* **47** (14 de dic. de 2001), págs. 905-911. DOI: 10.1016/S0013-4686(01)00792-7.
- [22] Alexander Milchev y Luc Heerman. «Electrochemical nucleation and growth of nano- and microparticles: some theoretical and experimental aspects». *Electrochimica Acta. Electrochemistry in Molecular and Microscopic Dimensions* **48** (30 de sep. de 2003), págs. 2903-2913. DOI: 10.1016/S0013-4686(03)00355-4.
- [23] M. Palomar-Pardavé, B.R. Scharifker, E.M. Arce y M. Romero-Romo. «Nucleation and diffusion-controlled growth of electroactive centers». *Electrochimica Acta* **50** (ago. de 2005), págs. 4736-4745. DOI: 10.1016/j.electacta.2005.03.004.
- [24] Yu-Po Lin y J. Robert Selman. «Electrodeposition of Ni-Zn Alloy II. Electrocrystallization of Zn, Ni, and Ni-Zn alloy». *Journal of The Electrochemical Society* **140** (1 de mayo de 1993), págs. 1304-1311. DOI: 10.1149/1.2220975.
- [25] Michael E Hyde, Oleksiy V Klymenko y Richard G Compton. «The theory of electrodeposition in the presence of forced convection: transport controlled nucleation of hemispheres». *Journal of Electroanalytical Chemistry* **534** (oct. de 2002), págs. 13-17. DOI: 10.1016/S0022-0728(02)01103-8.
- [26] M. G. Montes de Oca, M. Palomar-Pardavé, J. Mostany, M. Romero-Romo, J. Aldana-González y B. R. Scharifker. «On the Model Describing Potentiostatic Current Transients Recorded during the Mass Transport-controlled Nucleation of Hemispheres in the Presence of Forced Convection». *Procedia Chemistry. New Processes and Materials Based on Electrochemical Concepts at the Microscopic Level Symposium, MicroEchem 2013* **12** (Supplement C 1 de ene. de 2014), págs. 27-33. DOI: 10.1016/j.proche.2014.12.037.
- [27] Keith B. Prater y Allen J. Bard. «Rotating Ring-Disk Electrodes I. Fundamentals of the Digital Simulation Approach. Disk and Ring Transients and Collection Efficiencies». *Journal of The Electrochemical Society* **117** (1 de feb. de 1970), págs. 207-213. DOI: 10.1149/1.2407466.
- [28] V. G. Levich y Raymond J. Seeger. «Physicochemical Hydrodynamics». *American Journal of Physics* **31** (nov. de 1963), págs. 892-892. DOI: 10.1119/1.1969158.

- [29] Jie Zhang, Maozhong An, Qi Chen, Anmin Liu, Xiaobiao Jiang, Shanshan Ji, Ye Lian y Xiaoyu Wen. «Electrochemical Study of the Diffusion and Nucleation of Gallium(III) in [Bmim][TfO] Ionic Liquid». *Electrochimica Acta* **190** (Supplement C 1 de feb. de 2016), págs. 1066-1077. DOI: 10.1016/j.electacta.2016.01.027.
- [30] Anne-Lise Daltin, Frédéric Bohr y Jean-Paul Chopart. «Kinetics of Cu₂O electrocrystallization under magnetic fields». *Electrochimica Acta* **54** (1 de oct. de 2009), págs. 5813-5817. DOI: 10.1016/j.electacta.2009.05.036.
- [31] Hisayoshi Matsushima, Adriana Ispas, Andreas Bund y Benedetto Bozzini. «Magnetic field effects on the initial stages of electrodeposition processes». *Journal of Electroanalytical Chemistry* **615** (15 de abr. de 2008), págs. 191-196. DOI: 10.1016/j.jelechem.2007.12.010.
- [32] Jakub Adam Koza, Iwao Mogi, Kristina Tschulik, Margitta Uhlemann, Christine Mickel, Annett Gebert y Ludwig Schultz. «Electrocrystallisation of metallic films under the influence of an external homogeneous magnetic field—Early stages of the layer growth». *Electrochimica Acta* **55** (1 de sep. de 2010), págs. 6533-6541. DOI: 10.1016/j.electacta.2010.06.026.

Capítulo 5

Deposición de plata en un disolvente eutéctico profundo

5.1. Introducción

La formación de películas finas metálicas se aplica en la fabricación y modificación de diversos materiales para microelectrónica[1], nanotecnología[2], industria aeroespacial[3], protección contra la corrosión[4], desarrollo de sensores electroquímicos[5] y celdas de combustible microbiológicas[6], entre otros. Una excelente alternativa para producir capas finas de metal con espesor controlado es mediante electrodeposición o electrocristalización, que es un proceso eficiente y relativamente económico, que comprende la formación de una nueva fase. Por ejemplo, la asociada a la formación de un recubrimiento de metal compacto, continuo y adherente sobre un material base mediante la reducción electroquímica de los iones presentes en el electrolito[1]. Cuando se electrodepositan capas finas metálicas, el proceso de nucleación determina sus propiedades físicas[7]. Generalmente, estos procesos se llevan a cabo en medios acuosos, donde las especies electroactivas de interés están presentes en concentraciones específicas. Como en el caso de electrodeposición de metales, su potencial de reducción es más negativo que la reacción de reducción de protones, o incluso, cuando los núcleos del metal depositado catalizan esta reacción[8]. La búsqueda de un medio electrolítico diferente al agua ha llevado a alternativas interesantes en las cuales los líquidos iónicos han destacado[9] para reemplazar los solventes moleculares como el agua, porque los líquidos iónicos muestran muy buena estabilidad química y térmica, una presión de vapor casi insignificante, excelente conductividad eléctrica y una amplia ventana electroquímica para llevar a cabo métodos de trabajo continuos o progresivos[10]. Esta última característica hace que los líquidos iónicos sean realmente atractivos como medios electrolíticos para disolver sales metálicas que de otra manera no tendrían un uso práctico, porque la ventana electroquímica en agua impide un control adecuado del proceso de reducción, teniendo como consecuencia pérdidas en la eficiencia catódica durante la electrodeposición del metal. Los líquidos iónicos son sales fundidas a temperatura ambiente[11], y por su elevada conductividad iónica, han sido usados como disolventes y como electrolitos en muchos procesos electroquímicos[12]. A pesar de sus múltiples ventajas, la

síntesis de líquidos iónicos es bastante compleja y su costo relativo es limitante; por lo tanto, si se consideran diversas aplicaciones a gran escala, la posibilidad de una mayor producción y consumo puede estar limitada únicamente por el costo[13]. Una alternativa excelente son los líquidos iónicos formados por una mezcla especial de compuestos orgánicos, lo que origina un eutéctico profundo, con un punto de fusión más bajo que el respectivo punto de fusión de las sales individuales que lo componen[14], que retienen algunas de las principales propiedades de los líquidos iónicos. Su composición bastante simple, los hace más versátiles en comparación con otros materiales más convencionales usados para preparar los líquidos iónicos habituales y además de ser más económicos, son ecológicos[15] y su síntesis puede usar precursores menos costosos debido a que existe mayor disponibilidad, una producción a gran escala, lo que les da una gran aplicabilidad[14].

Dadas las características elementales mostradas por la plata, es considerado uno de los metales más usados para producir películas finas[16-18], además de ser uno de los más estudiados[19-23]. Se ha demostrado que un mecanismo de nucleación y crecimiento controlado por difusión 3D es el paso limitante durante la electrodeposición desde disolvente eutéctico profundo (DES) en condiciones potenciostáticas[24]. Además, se ha demostrado que la temperatura juega un papel muy importante en la viscosidad del disolvente, que disminuye a medida que la temperatura aumenta, originando al mismo tiempo como consecuencia un aumento en la conductividad del medio electrolítico[25]. Por lo tanto, se hace evidente que la temperatura es un parámetro muy importante para la energía de todos los procesos de electrodeposición de plata en todos los medios[26]. En consecuencia, resulta interesante estudiar la variación de la temperatura durante la electrodeposición de la plata desde disolventes eutécticos profundos. Otro aspecto a estudiar es el efecto de condiciones hidrodinámicas en el proceso de electrodeposición de la plata, debido a que se conoce que las condiciones hidrodinámicas ejercen una influencia decisiva en la morfología del depósito superficial[27].

5.2. Método Experimental

Solo se usaron reactivos de grado analítico para preparar todas las soluciones, como cloruro de colina y urea de Sigma, y nitrato de plata de Merck.

5.2.1. Preparación del DES

Una mezcla de cloruro de colina:urea con una relación molar 1:2 se preparó por calentamiento constante y agitación a 110 °C hasta obtener la mezcla líquida, la cual se mantuvo durante 12 h. Posteriormente, el líquido se dejó reposar en un desecador para evitar la absorción de agua.

5.2.2. Celda electroquímica

Los experimentos electroquímicos se llevaron a cabo en una celda típica de tres electrodos equipada con un termostato, donde el electrodo de trabajo es un electrodo de disco rotatorio de

carbóno vítreo, de una superficie de 0.1963 cm², conectado a un controlador de velocidad de rotación MSRX Speed Control, Analytical Rotator, modelo AFMSRX, ambos de Pine Instruments Company. Un alambre de platino sirvió como contraelectrodo y un alambre de plata sirvió como electrodo de referencia, donde ambos eran metales de alta pureza. El medio electrolítico consistió en una solución 5×10^{-3} M AgNO₃, que se obtuvo disolviendo la sal en DES con agitación constante a 90 °C durante 6 h. Los experimentos se llevaron a cabo a 50, 60 y 70 °C, manteniendo la temperatura constante dentro de la celda durante todo el experimento. Todos los experimentos electroquímicos utilizaron un potenciostato-galvanostato Autolab PGSTAT100 equipado con el software GPES. Para estudiar la electrodeposición de plata, se usaron voltametría cíclica, y cronamperometría.

5.2.3. Caracterización SEM

Para determinar el tamaño aproximado, distribución y morfología de las partículas, se usó un instrumento SEM JEOL-JSM-6300 equipado con EDS para ayudar a determinar la composición química aproximada de las muestras.

5.3. Resultados y discusión

5.3.1. Voltametría cíclica

Con el fin de establecer el intervalo de potencial en el que la reducción de iones Ag⁺ se lleva a cabo sobre el carbóno vítreo a 50, 60 y 70 °C se llevó a cabo un estudio mediante voltametría cíclica. La figura 5.1 muestra la respuesta en la ventana de potencial de 100 a -1000 mV, empezando el barrido de potencial en el potencial de circuito abierto en la dirección catódica a 20 mV s⁻¹. Se puede observar un pico bien definido a potenciales menores a -200 mV, que se atribuye al proceso de reducción de iones Ag⁺. Posteriormente el potencial se revierte al alcanzar -1000 mV; después, se puede observar la formación de un pico a -100 mV, que corresponde a la oxidación de la plata. Además el recuadro de la figura 5.1 representa el incremento de la corriente de los picos máximos de oxidación y reducción al aumentar la temperatura. Se puede observar que el proceso de reducción de iones de Ag⁺ parece favorecido por la energía porque comienza a tener lugar en potenciales positivos con el aumento de la temperatura. Este comportamiento se le atribuye a una considerable reducción de la viscosidad aparente del medio, lo que conduce a un aumento de la conductividad, debido a la mayor movilidad de la especie en el medio[25]. Dado que el proceso de electrodeposición de la plata está aparentemente asociado al proceso de nucleación y crecimiento, se espera observar un sobrecruce típico de la gráfica de voltametría, que de hecho corresponde al potencial de equilibrio del metal en la electrodeposición[28, 29]. Se puede apreciar por el recuadro de la figura 5.1 que este fenómeno no es aparente a partir de los voltaogramas a 50 y 60 °C, alrededor del potencial de -200mV, mientras que para 70 °C es apenas perceptible.

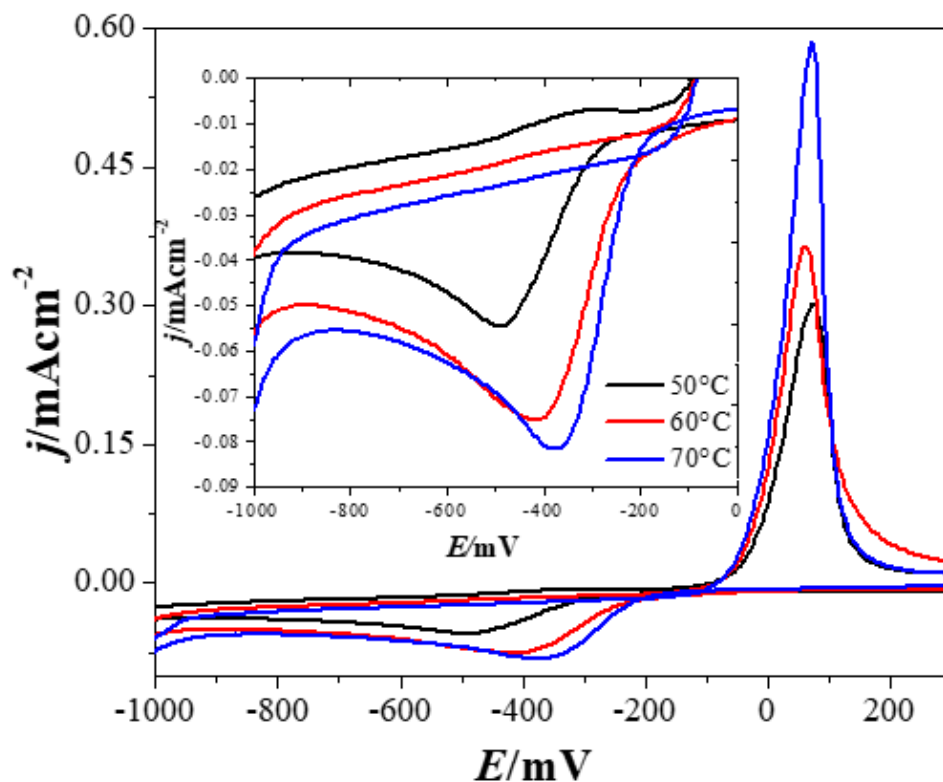


Figura 5.1. Comparación a diferentes temperaturas, de los estudios de velocidad realizados por voltametría cíclica a 20 mV s^{-1} , en el sistema carbono vítreo/ $5 \times 10^{-3} \text{ M AgNO}_3$, en cloruro de colina y urea DES con una relación molar 1:2. El recuadro corresponde a la zona catódica.

La respuesta de voltametría mostrada en la figura 5.1 corresponde a la suma de los procesos faradaico y capacitivo. Con el objetivo de determinar la corriente que corresponde al proceso capacitivo, cada uno de los experimentos fue llevado a cabo con y sin plata, bajo las mismas condiciones experimentales. De esta manera, la corriente asociada al blanco se resta de cada voltamograma en las mismas condiciones experimentales. La Figura 5.2a muestra la respuesta de voltametría a 70°C recodificada en el sistema carbono vítreo/ $5 \times 10^{-3} \text{ M AgNO}_3$ donde se compara con la respuesta del blanco. Después de la resta correspondiente, la figura 5.2b muestra con gran claridad el cruce superpuesto típico de los procesos de nucleación y crecimiento. El proceso de electrocristalización de la plata aparece más detallado sobre el carbono vítreo ya que este sustrato requiere una mayor cantidad de energía para nuclear sobre sí mismo, como ocurre durante la exploración en la dirección anódica[28]. Al mismo tiempo, después de restar la corriente debida al medio electrolítico, se hace posible determinar los correspondientes valores de sobrepotencial, con mayor precisión.

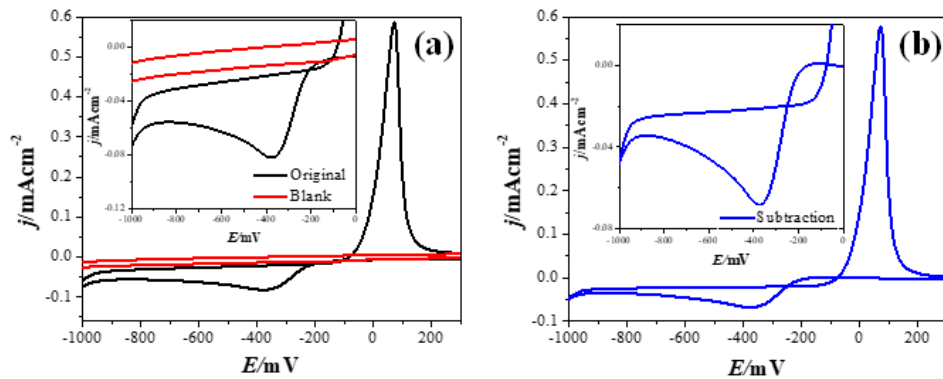


Figura 5.2. Los voltamogramas cíclicos se ejecutan a una velocidad de exploración de 20 mV s^{-1} , en el sistema carbono vítreo/ $5 \times 10^{-3} \text{ M AgNO}_3$, en el cloruro de colina y urea DES a una relación molar de 1: 2, a 70°C . La respuesta mostrada incluye la del blanco y del experimento (a) con la resta correspondiente (b).

De la volametría cíclica se determinó el potencial de equilibrio, considerando el cruce superpuesto en el volamograma. A partir de esto y considerando la aproximación de campo bajo, se hizo posible determinar la densidad de corriente de intercambio para cada temperatura. La figura 5.3 muestra la densidad de corriente como una función del sobrepotencial (η), en la que un cambio importante de las pendientes de las líneas rectas se hace evidente como una función del aumento de temperatura, lo que va de acuerdo con el valor estimado de la densidad de corriente de intercambio (j_0) que corresponde a los valores que se muestran en la tabla 5.1.

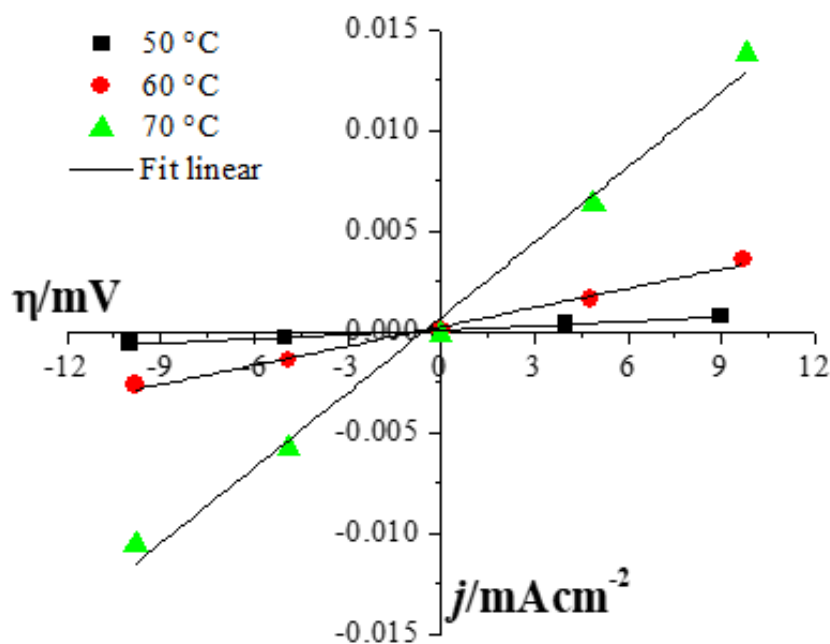


Figura 5.3. Gráficos de la corriente vs η a diferentes temperaturas.

Tabla 5.1. Densidad de corriente de intercambio en función de la temperatura.

$T / ^\circ\text{C}$	$j_0 / \mu\text{A cm}^{-2}$
50	2.00
60	9.12
70	36.77

Para determinar si el proceso de electrodeposición de plata está controlado por difusión, se llevó a cabo un estudio en función de la variación de la velocidad de barrido. Las figuras 5.4a, c y e muestran la respuesta de voltametría correspondientes a las temperaturas de 50, 60, 70 °C, respectivamente, en el que se puede observar un incremento de corriente al aumentar la velocidad de barrido y un desplazamiento del pico de reducción hacia valores más positivos al aumentar la temperatura. Al mismo tiempo las figuras 5.4b, d y f, presentan la variación de la corriente del pico catódico en función de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido para cada temperatura.

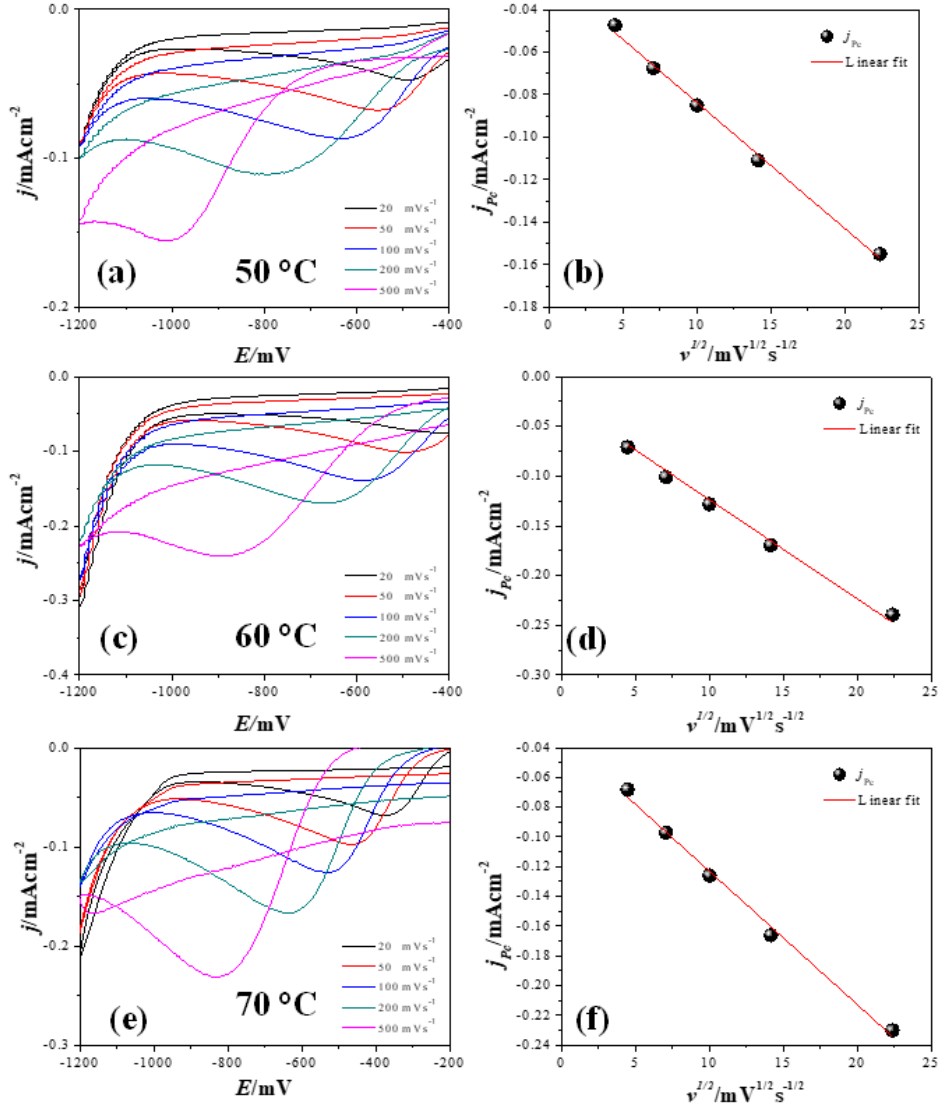


Figura 5.4. Comparación a diferentes temperaturas, de los estudios de velocidad de barrido para voltametría cíclica en la zona catódica y su correspondiente análisis de la corriente de pico catódico en función de $v^{1/2}$, en el sistema carbono vítreo/ 5×10^{-3} M AgNO_3 , en el cloruro de colina y urea DES a una relación molar de 1: 2 en: (a) y (b) 50 °C, (c) y (d) °C y (e) y (f) °C.

Siguiendo la ecuación Randles-Sevcik [30], la expresión 5.1 más abajo muestra que el pico de corriente varía linealmente como una función de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido, para el caso donde prevalece el control difusional.

$$j_p = 2.69 \times 10^5 n^{3/2} c D^{1/2} v^{1/2} \quad (5.1)$$

Donde n es el número de electrones intercambiados, c es la concentración de la especie, D es el coeficiente de difusión y v es la velocidad de barrido. Dada la naturaleza lineal de los gráficos de

i_p vs. $v^{1/2}$ para cada temperatura, se puede afirmar que en este sistema la electrodeposición de plata está controlada por la difusión.

5.3.2. Cronoamperometría

Una vez ha sido determinada la región de potencial donde toma lugar la electrodeposición de la plata, es relevante llevar a cabo estudios potencioestáticos, a diferentes potenciales en la región donde ocurre la reducción. La figura 5.5 muestra la comparación entre los transitorios de corrientes potencioestáticos, a -750 mV, que corresponde a la obtenida con la plata en solución, línea roja, blanco, línea verde y la resta de ambos transitorios, línea negra. Se puede observar a partir del transitorio representado, en ausencia de plata, existe una contribución de corriente significativa debida al establecimiento de la doble capa eléctrica, aunque cuando se realiza la correspondiente resta con respecto al transitorio obtenido en presencia de plata, se observó una respuesta cronoamperométrica asociada únicamente al proceso de electrocristalización de la plata. Por lo tanto, todos los experimentos potencioestáticos se llevaron a cabo con y sin plata bajo las mismas condiciones experimentales. Es importante mencionar que el potencial -750 mV, corresponde a una n de -676,31 mV a 70 °C, considerando que el correspondiente potencial de equilibrio fue 73,69 mV.

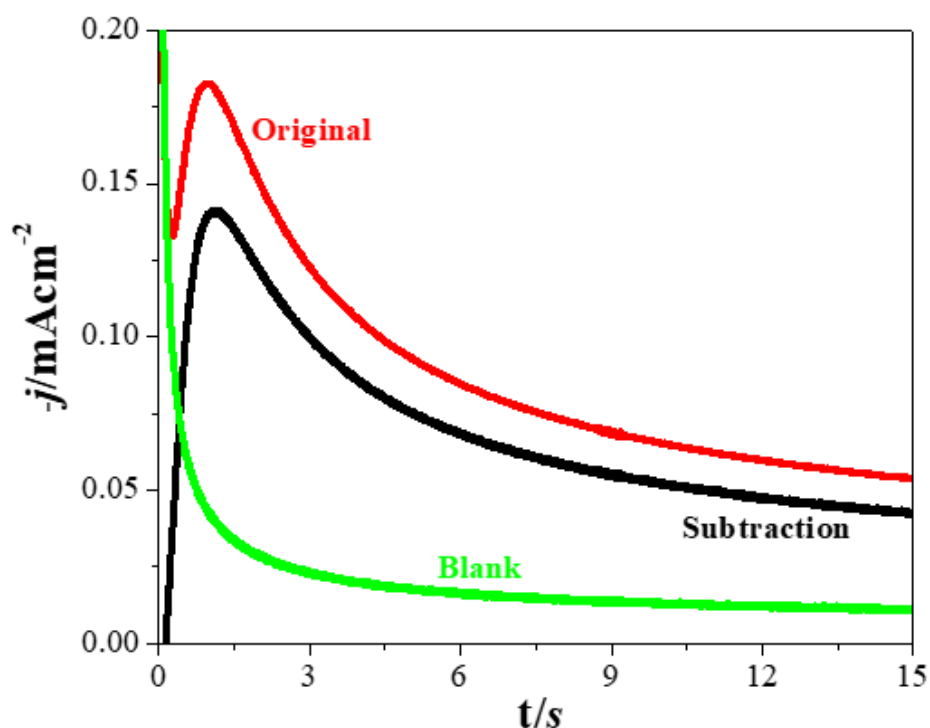


Figura 5.5. Transitorios potencioestáticos de corriente experimentales a -750 mV, en el sistema carbono vítreo / 5×10^{-3} M AgNO_3 , en cloruro de colina y urea DES a una relación molar 1:2 a 70 °C, donde están incluidos la respuesta en blanco, el experimental y la substracción correspondiente.

La Figura 5.6 muestra una comparación de transitorios potenciostáticos de corriente experimentales a -750 mV. Como se puede observar, las gráficas muestran la típica forma reconocible de los procesos de nucleación y crecimiento, donde hay un incremento de corriente en tiempos cortos, debido a la aplicación del sobrepotencial que genera la formación de los núcleos sobre la superficie del electrodo, hasta que la corriente alcanza un máximo que corresponde al momento en el cual las zonas de difusión comienzan a superponerse, lo que indica una interrupción en la formación de los nuevos núcleos, mientras el crecimiento continua para aquellos que ya comenzaron. Posteriormente, la corriente disminuye por la ausencia de especies activas en las proximidades del electrodo, donde la transferencia de masa de las especies electroactivas comienza a tomar control, difundiéndose desde el volumen de la solución a la superficie de trabajo, que se representa como una caída de corriente según la ecuación de Cottrell[31]. Además, se puede observar que existe un aumento de corriente en los máximos al aumentar la temperatura del medio, que disminuye a medida que transcurre el tiempo hasta alcanzar un estado estable, donde había una clara diferencia entre la corriente correspondiente al transitorio a 70 °C, con respecto a aquellos a temperaturas más bajas: esto se le puede atribuir al incremento de temperatura, cuando se esperaría mayor movilidad de las especies electrolíticas.

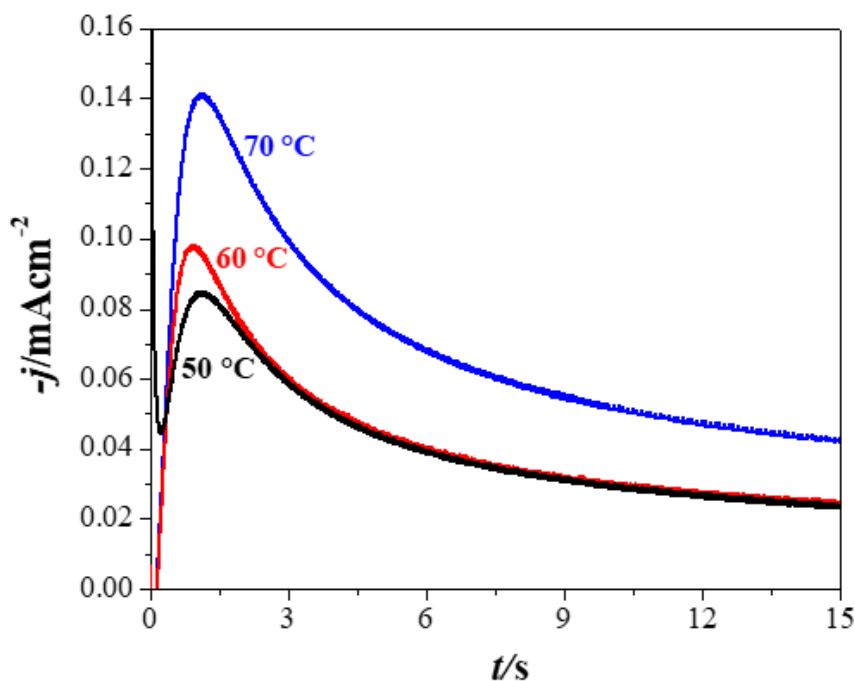


Figura 5.6. Comparación a diferentes temperaturas de transitorios potenciostáticos de corriente experimentales a -750 mV, en el sistema carbono vítreo/ 5×10^{-3} M AgNO_3 , con cloruro de colina y urea DES como medio a una relación molar 1:2.

La figura 5.7 muestra la comparación entre transitorios potenciostáticos de corriente a -750

mV, a las tres temperaturas de interés, con respecto a las gráficas teóricas adimensionales. Se puede notar que el proceso de nucleación actualmente disponible es tipo progresivo, independientemente de la temperatura de estudio.

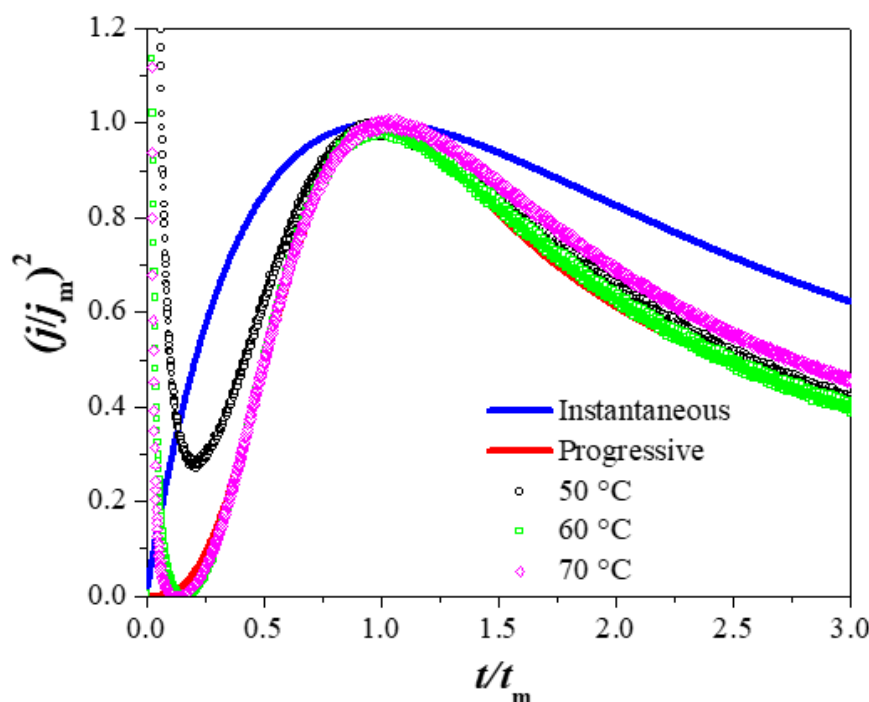


Figura 5.7. Comparación de forma de transitorios potenciostáticos de corriente experimentales a diferentes temperaturas, registrados a -750 mV, superponiéndolos en las gráficas teóricas adimensionales.

La figura 5.8 muestra una comparación a diferentes temperaturas de transitorios potenciostáticos de corriente a -750 mV, en el sistema carbono vítreo/ 5×10^{-3} M AgNO_3 , soportado en DES. Se puede observar un excelente acuerdo entre el ajuste al modelo de Scharifker y Mostany[32] y aquella de los datos experimentales. A partir de los ajustes se determinaron los correspondientes N_0 y A , como se muestra en la tabla 5.2. De la teoría de nucleación clásica[33], fue posible estimar el trabajo requerido para formar el núcleo crítico (ΔG^*) y su radio correspondiente (n^*), considerando que la variación del sobrepotencial es suficientemente pequeña y que la influencia de la tensión superficial es despreciable como para ser tomada en cuenta para el trabajo de formación del núcleo, estos valores también se muestran en la tabla 5.2

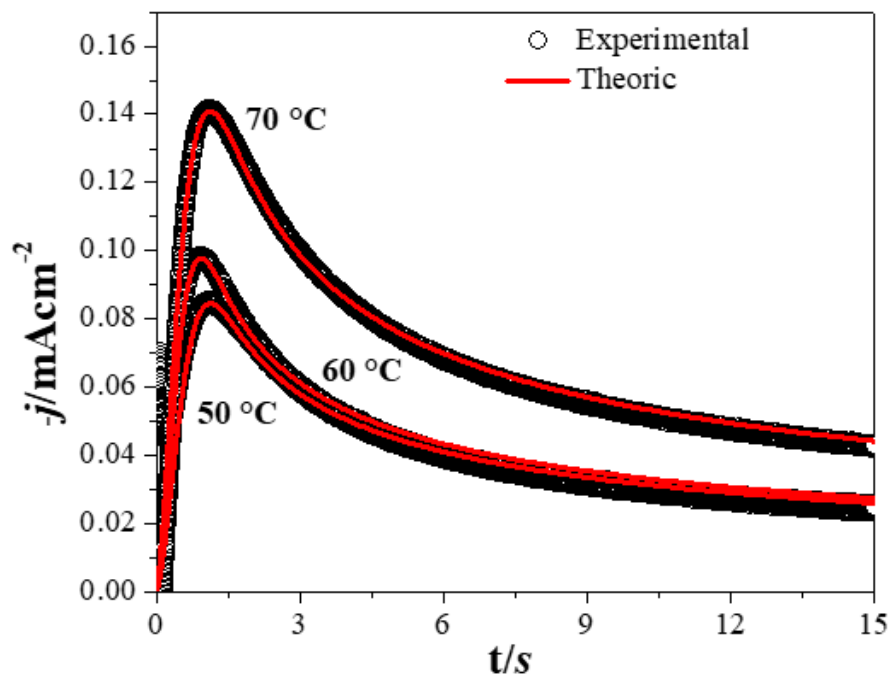


Figura 5.8. Comparación de transitorios potenciostáticos de corriente experimentales registrados a -750 mV, a diferentes temperaturas en el sistema carbono vítreo/ 5×10^{-3} M AgNO_3 , soportados en DES formado por cloruro de colina y urea como medio a una relación molar 1:2, con sus respectivos ajustes teóricos de acuerdo al modelo de Scharifker y Mostany.

Es importante destacar que el método descrito anteriormente se llevó a cabo no sólo para el potencial de -750 mV, sino que se analizaron otros transitorios potenciostáticos de corriente experimentales, a saber: -670 , -700 y -760 mV, los resultados se muestran en la tabla 5.2. Se puede notar un considerable aumento de D cuando aumenta la temperatura, independientemente del método usado para su determinación. El valor obtenido a 70 °C es del mismo orden de magnitud que el reportado por Sebastián y colaboradores[24], a las misma temperatura y mayor concentración. En cuando a la velocidad de nucleación, se puede observar que aumenta al aumentar el sobrepotencial aplicado y de manera similar, aumenta al aumentar T . Además, la densidad numérica de sitios electroactivos aumenta respecto al sobrepotencial aplicado incluso si no habías una tendencia de valores estimados con respecto a T . Los valores obtenidos del radio del núcleo crítico son típicos de procesos de nucleación y crecimiento, entre 0 y 1. Cuando el tamaño del núcleo es $n^* = 0$, significa que los sitios activos donde ocurre la nucleación actúan como núcleos críticos en el sentido de que tras la aplicación de sobrepotencial, los núcleos crecerán espontáneamente en los sitios activos, dependiendo únicamente en la cinética de incorporación de átomos adicionales. Además cuando $n^* = 1$, significa que sólo se necesita la llegada de un átomo a un sitio activo para que el núcleo crezca espontáneamente[33]. Es relevante subrayar que la evidencia experimental señala el hecho de que un núcleo crítico aparece durante las primeras fracciones de un segundo, en desacuerdo con lo que se espera de las relaciones teóricas. Esto se debe a que las ecuaciones y postulados de la

teoría clásica de nucleación no incluyen la influencia de la interacción entre el sustrato y la especie que se depositará al estimar la velocidad de nucleación. Por lo tanto, en el presente caso, ya que el carbono vítreo parece tener alta afinidad por los depósitos de plata, sería necesario depositar menos de un átomo de plata (la superficie actuando como núcleo crítico) sobre la superficie para obtener un agregado que crece indefinidamente a un sobrepotencial dado. Los resultados indican que la plata se encuentra fuertemente compleja en el DES debido a los cloruros, lo que hace que la energía para reorganizar el solvente sea bastante alta, lo que aumenta considerablemente el trabajo de formación del núcleo crítico obtenido a todas las temperaturas. Un valor pequeño indica que la nucleación ocurre con una baja energía de activación en los sobrepotenciales aplicados. Resultados similares se han encontrado con una variedad de sistemas, incluida la plata[34], que han llevado a considerar la posibilidad de un mecanismo de nucleación con una barrera de activación nula, equivalente un proceso de transformación de fase espinodal donde el estado inicial de los átomos de la superficie (el tamaño crítico es 1 o cero), se transformaría en agregados estables que crecería bajo control difusivo, ayudado por un proceso espinodal desactivado[35].

Tabla 5.2. Parámetros cinéticos y termodinámicos de Ag^+ como función de la temperatura en el DES formado por cloruro de colina y urea como medio a una relación molar de 1: 2, derivado del análisis de los transitorios de corriente potencioestáticos experimentales.

$T / ^\circ\text{C}$	E / mV	$D \times 10^7 / \text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$	A / s^{-1}	$N_0 \times 10^{-8} / \text{cm}^{-2}$	$\Delta G^* / \text{kJ mol}^{-1}$	n^*
50	-670	1.30	0.23	1.90	5.53	0.17
	-700	1.37	0.30	5.12	5.07	0.15
	-750	1.36	0.33	7.86	4.42	0.12
	-760	1.43	0.40	7.57	4.30	0.12
60	-670	1.09	0.06	8.11	12.80	0.40
	-700	1.41	0.13	7.07	11.72	0.35
	-750	1.49	0.15	21.46	10.21	0.28
	-760	1.50	0.23	17.63	9.94	0.27
70	-670	4.71	0.71	0.10	5.14	0.16
	-700	4.35	0.92	0.28	4.71	0.14
	-750	3.72	1.07	0.99	4.11	0.11
	-760	3.81	1.09	1.33	4.00	0.11

5.3.3. Cronoamperometría bajo convección forzada

Los estudios de cronoamperometría se llevaron a cabo a -750 mV de potencial, a 70 ° C, variando la velocidad de rotación en el electrodo de disco rotatorio (RDE), de 50 a 1000 rpm, como se muestra en la Figura 5.9a. Se puede observar un incremento en la corriente de estado estacionario como una función del aumento de la velocidad de rotación de RDE siguiendo la ecuación de Levich[36]:

$$j_l(t) = 0.62nFD^{2/3}\omega^{1/2}\nu^{-1/6}c \quad (5.2)$$

Donde j_l es la corriente límite, ω es la velocidad angular y ν es la viscosidad cinemática. De la ecuación 5.2, utilizando el coeficiente de difusión obtenido mediante el análisis con la ecuación de Cottrell, se estimó la viscosidad cinemática del DES que contenía a 50, 60 y 70 °C, cuyos valores se muestran en la tabla 5.3.

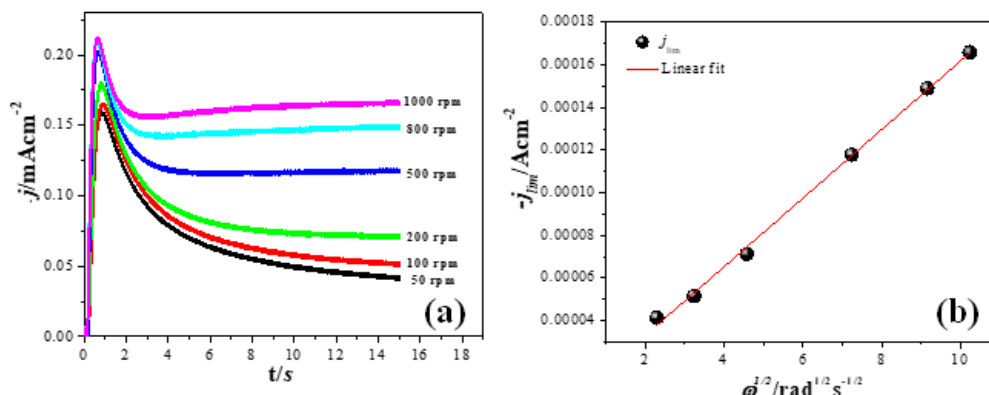


Figura 5.9. Familia de transitorios potenciostáticos de corriente experimentales a -750 mV y 70 °C, variando la velocidad de rotación del RDE, en el sistema carbono vítreo/ 5×10^{-3} M AgNO₃, en el DES formado por cloruro de colina y urea como medio a una relación molar de 1:2.

Tabla 5.3. Viscosidad cinemática del DES en función de la temperatura, a partir de estudios hidrodinámicos.

$T / ^\circ\text{C}$	$\nu / \text{cm}^2 \text{ s}$
50	1.86
60	1.84
70	1.07

5.3.4. Estudios SEM

Los estudios SEM se llevaron a cabo con el fin de evaluar la influencia de la temperatura y la variación de las condiciones hidrodinámicas en la morfología y distribución de los núcleos de plata. El efecto de la temperatura se ilustra en la Figura 5.10, en el proceso de electrocristalización de la plata al mismo potencial aplicado (-750 mV). A 50 °C, la figura 5.10a, los núcleos de plata que se formaron con diferentes tamaños y diversas morfologías, muestran una distribución bastante uniforme sobre la superficie del electrodo, lo que prueba lo que se predijo mediante el análisis de los transitorios correspondientes, ayudado por los gráficos no dimensionales, que independientemente de la temperatura permanece un mecanismo de tipo progresivo controlado por la difusión 3D. Con el aumento de la temperatura, la cantidad de núcleos sobre la superficie del electrodo aumentan significativamente, debido a un aumento considerable de la conductividad DES y a una mayor movilidad de las especies electroactivas. El análisis de la composición demostró la ubicación general de la plata en la superficie del electrodo de carbono.

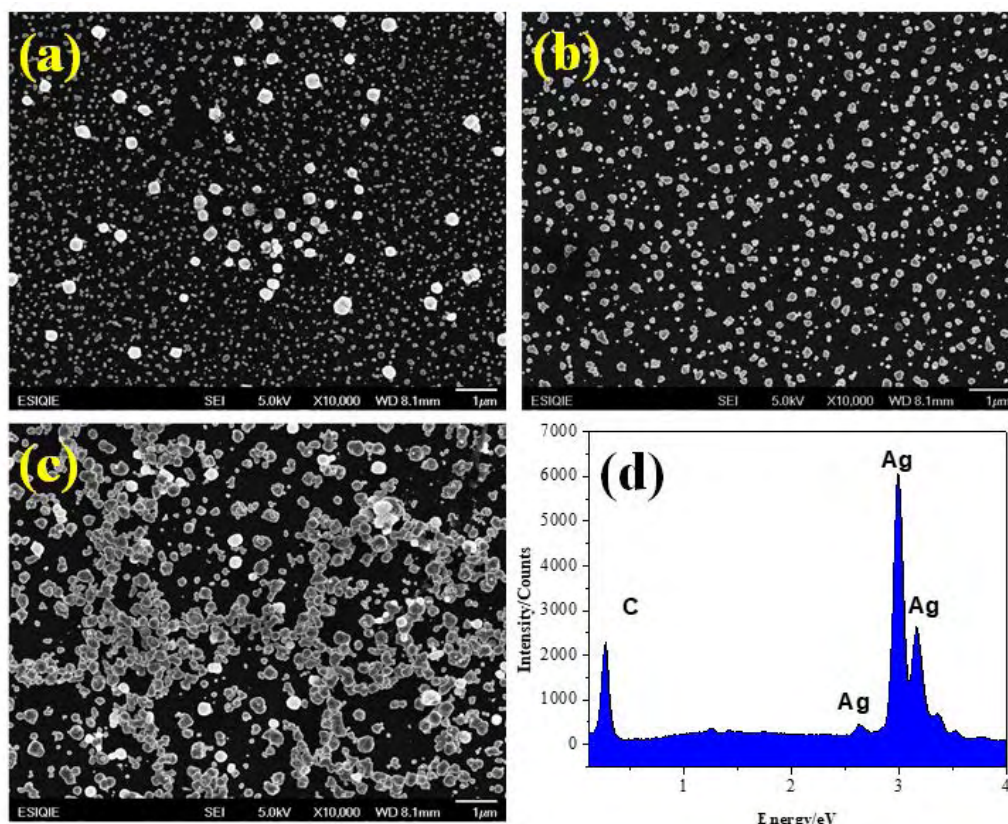


Figura 5.10. Imágenes de electrones secundarios obtenidas de SEM de las muestras producidas aplicando -750 mV en el DES formado por cloruro de colina y urea como medio a una relación molar de 1:2, después de 90 s. (a) 50, (b) 60 y (c) 70 °C. (d) Análisis de composición correspondiente a la muestra a 70 °C.

La figura 5.11 muestra el efecto de variar las condiciones hidrodinámicas sobre la morfología y la distribución de los depósitos de plata en el carbono vítreo a partir del DES formado por cloruro de colina y urea como medio a una relación molar de 1: 2, a 70 °C. De acuerdo con lo observado en la figura 5.11a, se hace evidente la formación de cristales de forma irregular, que van acompañados de otros alargados, que crecen a partir de núcleos de plata previamente formados. Al aumentar la velocidad de rotación del RDE a 300 rpm, Figura 5.11b, el crecimiento lateral de las estructuras de plata se hace evidente, alcanzando en algunos casos tamaños considerables de hasta 4 μm de longitud. El análisis de composición confirma que, en todos los casos, todos son exclusivamente partículas de plata, Figura 5.11d. Con lo anterior, se puede concluir preliminarmente que la electrodeposición de plata del DES, variando las condiciones hidrodinámicas de los medios, tiene una importante repercusión con respecto a la morfología de los depósitos, que es similar a cuando se usan medios acuosos[27].

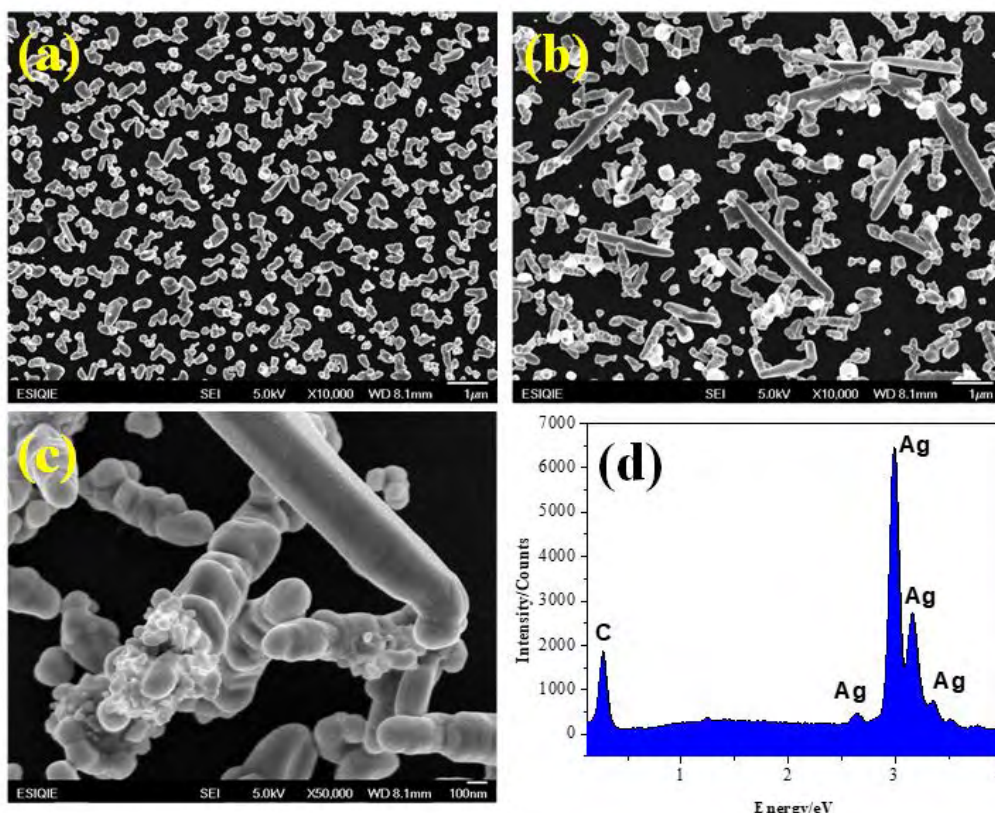


Figura 5.11. Imágenes de electrones secundarios obtenidas de SEM de las muestras tratadas a -750 mV en el DES formado por cloruro de colina y urea como medio a una relación molar 1:2, a 70 °C durante 90 s. (a) 100 rpm, (b) 300 rpm y (c) primer plano a 300 rpm. (d) Análisis de composición de la muestra procesada a 300 rpm.

5.4. Conclusiones

A partir de los estudios de voltametría cíclica se puede concluir que los procesos de reducción de la plata en los DES se ven favorecidos energéticamente con el aumento de la temperatura, aunque independientemente de ella, en todos los casos el proceso está controlado por difusión. De acuerdo con los estudios potenciostáticos, se observó un comportamiento similar con respecto al aumento de la temperatura, donde se observó un considerable incremento de corriente asociado a la nucleación y crecimiento de plata. El análisis de los transitorios de corriente potenciostática a través del método de Scharifker y Hills permitió establecer que este es un proceso de nucleación controlado por difusión 3D, progresivo e independiente de T. Del análisis posterior a dicho modelo, se establecieron los parámetros cinéticos y termodinámicos pertinentes a la electrocristalización de plata, en el DES, que fueron fuertemente influenciados por la temperatura. Bajo condiciones hidrodinámicas, los análisis llevaron a nuevas estimaciones de los valores de viscosidad cinemática del DES formado por cloruro de colina: urea a 50, 60 y 70 °C. Los resultados del SEM confirmaron los pronósticos teóricos de los transitorios de corrientes potenciostáticas, del incremento observa-

ble en el número de núcleos y la distribución con aumento de temperatura, y que el mecanismo de nucleación y crecimiento de la plata es progresivo independientemente de la temperatura. Finalmente, la morfología de los depósitos de la plata fue influenciado por la velocidad de rotación creciente del electrodo.

Referencias

- [1] Yuliy D Gamburg y Giovanni Zangari. *Theory and practice of metal electrodeposition*. OCLC: 883720633. New York: Springer, 2011.
- [2] I. M. Dharmadasa y Obi Kingsley Echendu. «Electrodeposition of Electronic Materials for Applications in Macroelectronic- and Nanotechnology-Based Devices». *Encyclopedia of Applied Electrochemistry*. DOI: 10.1007/978-1-4419-6996-5_37. Springer, New York, NY, 2014, págs. 680-691.
- [3] Anmin Liu, Xuefeng Ren, Jie Zhang, Guohui Yuan, Peixia Yang, Jinqiu Zhang y Maozhong An. «A composite additive used for an excellent new cyanide-free silver plating bath». *New Journal of Chemistry* **39** (23 de abr. de 2015), págs. 2409-2412. DOI: 10.1039/C4NJ02060J.
- [4] Lian-Kui Wu, Xue-Fen Zhang y Ji-Ming Hu. «Corrosion protection of mild steel by one-step electrodeposition of superhydrophobic silica film». *Corrosion Science* **85** (Supplement C 1 de ago. de 2014), págs. 482-487. DOI: 10.1016/j.corsci.2014.04.026.
- [5] Attila Vig, Antonio Radoi, Xavier Muñoz-Berbel, Gyongyi Gyemant y Jean-Louis Marty. «Impedimetric aflatoxin M1 immunosensor based on colloidal gold and silver electrodeposition». *Sensors and Actuators B: Chemical* **138** (24 de abr. de 2009), págs. 214-220. DOI: 10.1016/j.snb.2008.12.033.
- [6] Liangtao Pu, Kexun Li, Zhihao Chen, Peng Zhang, Xi Zhang y Zhou Fu. «Silver electrodeposition on the activated carbon air cathode for performance improvement in microbial fuel cells». *Journal of Power Sources* **268** (Supplement C 5 de dic. de 2014), págs. 476-481. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.06.071.
- [7] Jakub Adam Koza, Margitta Uhlemann, Annett Gebert y Ludwig Schultz. «Nucleation and growth of the electrodeposited iron layers in the presence of an external magnetic field». *Electrochimica Acta* **53** (15 de nov. de 2008), págs. 7972-7980. DOI: 10.1016/j.electacta.2008.06.011.
- [8] L. H. Mendoza-Huizar y C. H. Rios-Reyes. «Cobalt electrodeposition on polycrystalline palladium. Influence of temperature on kinetic parameters». *Journal of Solid State Electrochemistry* **16** (1 de sep. de 2012), págs. 2899-2906. DOI: 10.1007/s10008-012-1722-7.

- [9] Ping He, Hongtao Liu, Zhiying Li, Yang Liu, Xiudong Xu y Jinghong Li. «Electrochemical Deposition of Silver in Room-Temperature Ionic Liquids and Its Surface-Enhanced Raman Scattering Effect». *Langmuir* **20** (nov. de 2004), págs. 10260-10267. DOI: 10.1021/la048480l.
- [10] Doron Orbakh, ed. *Nonaqueous electrochemistry*. New York: Marcel Dekker, 1999. 602 **pagetotals**.
- [11] Mohammed Harun Chakrabarti, Farouq Sabri Mjalli, Inas Muen AlNashef, Mohd. Ali Hashim, Mohd. Azlan Hussain, Laleh Bahadori y Chee Tong John Low. «Prospects of applying ionic liquids and deep eutectic solvents for renewable energy storage by means of redox flow batteries». *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **30** (Supplement C 1 de feb. de 2014), págs. 254-270. DOI: 10.1016/j.rser.2013.10.004.
- [12] Maciej Galiński, Andrzej Lewandowski e Izabela Stępnia. «Ionic liquids as electrolytes». *Electrochimica Acta* **51** (15 de ago. de 2006), págs. 5567-5580. DOI: 10.1016/j.electacta.2006.03.016.
- [13] Andrew P. Abbott, Glen Capper, Katy J. McKenzie y Karl S. Ryder. «Electrodeposition of zinc-tin alloys from deep eutectic solvents based on choline chloride». *Journal of Electroanalytical Chemistry*. Special Issue In Honour of David Schiffrin **599** (15 de ene. de 2007), págs. 288-294. DOI: 10.1016/j.jelechem.2006.04.024.
- [14] Andrew P. Abbott, Glen Capper, David L. Davies, Katy J. McKenzie y Stephen U. Obi. «Solubility of Metal Oxides in Deep Eutectic Solvents Based on Choline Chloride». *Journal of Chemical & Engineering Data* **51** (jul. de 2006), págs. 1280-1282. DOI: 10.1021/je060038c.
- [15] David Lloyd, Tuomas Vainikka, Lasse Murtomäki, Kyösti Kontturi y Elisabet Ahlberg. «The kinetics of the Cu²⁺/Cu⁺ redox couple in deep eutectic solvents». *Electrochimica Acta* **56** (30 de mayo de 2011), págs. 4942-4948. DOI: 10.1016/j.electacta.2011.03.133.
- [16] Anmin Liu, Xuefeng Ren, Bo Wang, Jie Zhang, Peixia Yang, Jinqiu Zhang y Maozhong An. «Complexing agent study via computational chemistry for environmentally friendly silver electrodeposition and the application of a silver deposit». *RSC Advances* **4** (3 de sep. de 2014), págs. 40930-40940. DOI: 10.1039/C4RA05869K.
- [17] J. Yang, X. Liu y X. Du. «Electrodeposition of Silver Nanoparticles on ITO Films with Different Thickness and Application as LSPR Sensor». *ECS Electrochemistry Letters* **3** (14 de oct. de 2014), B30-B32. DOI: 10.1149/2.0061412eel.
- [18] Francesco Di Benedetto, Ilaria Bencistà, Stefano Caporali, Serena Cinotti, Antonio De Luca, Alessandro Lavacchi, Francesco Vizza, Maurizio Muniz Miranda, Maria Luisa Foresti y Massimo Innocenti. «Electrodeposition of ternary CuxSnySz thin films for photovoltaic applications». *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* **22** (1 de ene. de 2014), págs. 97-106. DOI: 10.1002/pip.2386.

- [19] A. Serruya, B. R. Scharifker, I. González, M. T. Oropeza y M. Palomar-Pardavé. «Silver electrocrystallization from a nonpolluting aqueous leaching solution containing ammonia and chloride». *Journal of Applied Electrochemistry* **26** (1 de abr. de 1996), págs. 451-457. DOI: 10.1007/BF00251332.
- [20] Manuel Palomar-Pardavé, Ma Teresa Ramírez, Ignacio González, Abraham Serruya y Benjamín R. Scharifker. «Silver Electrocrystallization on Vitreous Carbon from Ammonium Hydroxide Solutions». *Journal of The Electrochemical Society* **143** (1 de mayo de 1996), págs. 1551-1558. DOI: 10.1149/1.1836678.
- [21] Manuel Palomar-Pardavé, Margarita Miranda-Hernández, Ignacio González y Nikola Batina. «Detailed characterization of potentiostatic current transients with 2D-2D and 2D-3D nucleation transitions». *Surface Science* **399** (1 de mar. de 1998), págs. 80-95. DOI: 10.1016/S0039-6028(97)00813-3.
- [22] Margarita Miranda-Hernández, Manuel Palomar-Pardavé, Nikola Batina e Ignacio González. «Identification of different silver nucleation processes on vitreous carbon surfaces from an ammonia electrolytic bath». *Journal of Electroanalytical Chemistry* **443** (10 de feb. de 1998), págs. 81-93. DOI: 10.1016/S0022-0728(97)00487-7.
- [23] Benjamín R. Scharifker. «On the Theory of the Potentiostatic Current Transient for Diffusion-Controlled Three-Dimensional Electrocrystallization Processes». *Journal of The Electrochemical Society* **146** (1999), pág. 1005. DOI: 10.1149/1.1391713.
- [24] P. Sebastián, E. Vallés y E. Gómez. «First stages of silver electrodeposition in a deep eutectic solvent. Comparative behavior in aqueous medium». *Electrochimica Acta* **112** (dic. de 2013), págs. 149-158. DOI: 10.1016/j.electacta.2013.08.144.
- [25] Andrew P. Abbott, Glen Capper, David L. Davies, Raymond K. Rasheed y Vasuki Tambyrajah. «Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures». *Chemical Communications* **0** (1 de ene. de 2003), págs. 70-71. DOI: 10.1039/B210714G.
- [26] Claudia Ramírez, Elsa M. Arce, Mario Romero-Romo y Manuel Palomar-Pardavé. «The effect of temperature on the kinetics and mechanism of silver electrodeposition». *Solid State Ionics. Proceedings of the Annual Meeting of International Society of Electrochemistry* **169** (30 de abr. de 2004), págs. 81-85. DOI: 10.1016/j.ssi.2004.01.023.
- [27] A. V. Noskov, S. A. Chulovskaya, A. V. Balmasov y V. I. Parfenyuk. «Effect of hydrodynamic conditions on the silver electrodeposition from water-ethanol solutions of electrolytes». *Russian Journal of General Chemistry* **79** (1 de mar. de 2009), págs. 345-349. DOI: 10.1134/S1070363209030025.
- [28] M. Palomar-Pardavé, B.R. Scharifker, E.M. Arce y M. Romero-Romo. «Nucleation and diffusion-controlled growth of electroactive centers». *Electrochimica Acta* **50** (ago. de 2005), págs. 4736-4745. DOI: 10.1016/j.electacta.2005.03.004.

- [29] S. Fletcher. «Some new formulae applicable to electrochemical nucleation/growth/collision». *Electrochimica Acta* **28** (1 de jul. de 1983), págs. 917-923. DOI: 10.1016/0013-4686(83)85167-6.
- [30] David K Gosser. *Cyclic voltammetry: simulation and analysis of reaction mechanisms*. OCLC: 624671808. New York: Wiley-VCH, 1994.
- [31] Allen J. Bard y Larry R. Faulkner. *Electrochemical methods: fundamentals and applications*. 2nd ed. New York: Wiley, 2001.
- [32] B. R. Scharifker y J. Mostany. «Three-dimensional nucleation with diffusion controlled growth: Part I. Number density of active sites and nucleation rates per site». *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **177** (10 de oct. de 1984), págs. 13-23. DOI: 10.1016/0022-0728(84)80207-7.
- [33] Alexander Milchev. *Electrocrystallization fundamentals of nucleation and growth*. Boston, Mass.: Kluwer Academic Publishers, 2002.
- [34] J. Mostany, B. R. Scharifker, K. Saavedra y C. Borrás. «Electrochemical nucleation and the classical theory: Overpotential and temperature dependence of the nucleation rate». *Russian Journal of Electrochemistry* **44** (jun. de 2008), págs. 652-658. DOI: 10.1134/S1023193508060049.
- [35] Benjamin R. Scharifker y Jorge Mostany. «Nucleation and Growth of New Phases on Electrode Surfaces». *Developments in Electrochemistry*. Ed. por Derek Pletcher, Zhong-Qun Tian y David E. Williams. DOI: 10.1002/9781118694404.ch4. John Wiley & Sons, Ltd, 2014, págs. 65-75.
- [36] V. G. Levich y Raymond J. Seeger. «Physicochemical Hydrodynamics». *American Journal of Physics* **31** (nov. de 1963), págs. 892-892. DOI: 10.1119/1.1969158.

Capítulo 6

Deposición de metales sobre platino en un líquido iónico

6.1. Introducción

Los trabajos de electrodeposición en líquidos iónicos responden a la necesidad de eliminar la interferencia del agua de los sistemas de trabajo, para así investigar las distintas etapas de nucleación y crecimiento en ausencia de reacciones secundarias como la reducción de hidrógeno. Ya existen varios trabajos en donde se empiezan los análisis de estos procesos[1-14] y se analizan mediante los formalismos ya conocidos[15-17], obteniéndose información muy valiosa sobre los procesos de nucleación y crecimiento. A pesar de esto, siempre se mantiene la barrera de la interpretación de resultados debido a la gran diferencia en escalas entre los fenómenos iniciales de nucleación y las magnitudes macroscópicas medibles experimentalmente. Las superficies de carbono vítreo y la de los metales policristalinos son tan complejas que resulta casi imposible comprender la definición correcta de sitios activos o de difusión superficial. Es por esta razón que resulta muy prometedor enfocar esfuerzos en el uso de los metales monocristalinos para los mismos procesos pero con superficies altamente ordenadas y bien caracterizadas. La razón por la que los estudios de este estilo no se habían llevado a cabo en décadas anteriores es porque el hidrógeno se adsorbe rápidamente en el platino[18], haciendo que los estudios en solución acuosa sean inviables. El trabajo en líquidos iónicos elimina dicho problema y convierte a las superficies de platino monocristalino en las candidatas ideales para estudiar la electrodeposición.

Los problemas actuales al trabajar con líquidos iónicos en general radican en el hecho de que el desarrollo de sus aplicaciones supera en velocidad al estudio de sus propiedades fundamentales, por lo que urge realizar estudios sobre el origen y el mecanismo de fenómenos como la formación de la doble capa, análisis de complejos y especies en solución, desarrollo de electrodos de referencias[19] e incluso la medición de valores fundamentales como la densidad, la viscosidad cinemática, la tasa de degradación con la temperatura, entre otros. En este trabajo se espera sentar las bases científicas para llevar a cabo una línea de investigación sobre los aspectos fundamentales de la electrodeposición de metales en líquidos iónicos así como las propiedades electroquímicas y

fisicoquímicas de los líquidos iónicos en general.

6.2. Método experimental

Para trabajar con monocristales en líquidos iónicos se deben utilizar dos celdas electroquímicas, una de solución acuosa para caracterizar constantemente los electrodos de platino y otra de bajos volúmenes donde se trabajó con el líquido iónico. Ambas celdas constaron de tres electrodos y un burbujeador. Todo el material de vidrio se mantuvo sumergido en una mezcla de KMnO_4 y H_2SO_4 100:1 durante 24 horas antes de cada sesión de experimentos, luego se limpió durante 15 min en solución diluida de H_2O_2 33 % y H_2SO_4 1:1 (piraña) antes de realizarse al menos 3 ciclos de lavado con agua hirviendo y enjuagado con agua desionizada. Toda el agua utilizada tuvo una resistividad de 18.2 $\text{M}\Omega \text{ cm}$. El material de vidrio para solución acuosa se mantuvo con una pequeña cantidad de agua en su interior hasta el momento del experimento mientras que el material para trabajar en líquidos iónicos se calentó a sequedad sobre una parrilla.

Para solución acuosa se utilizó un electrodo reversible de hidrógeno (RHE) como electrodo de referencia, un alambre de platino como contraelectrodo y un electrodo monocristalino de platino como electrodo de trabajo. Para el líquido iónico se utilizaron los mismos electrodos de trabajo y contraelectrodo, pero se utilizó un alambre de Ag como pseudo-referencia. En los casos en que no había plata disuelta en la solución se utilizó un electrodo de Ag/AgCl como referencia.

Se usó 1-etil-2,3-dimetilimidazolio bis(trifluorometilsulfonil)imida al 99 % de pureza como líquido iónico y la sal de plata utilizada tenía el mismo contraión, es decir $\text{Ag}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$.

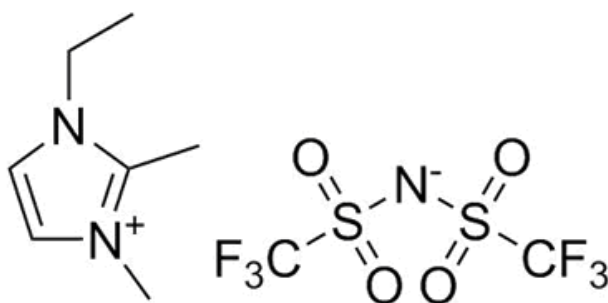


Figura 6.1. Molécula de 1-etil-2,3-dimetilimidazolio bis(trifluorometilsulfonil)imida.

El líquido iónico se calentó a 60 °C, conectado a una bomba de vacío durante 24 h y luego se rompió el vacío con argón. En solución acuosa se trabajó con HClO_4 0.1 M y en el líquido iónico se disolvió $\text{Ag}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ hasta tener una concentración de 50 mM de Ag en solución. Después de cada experimento electroquímico en el que se haya reducido plata sobre los electrodos de Pt, los mismos se lavaron con HNO_3 diluido para disolver todo rastro de plata de la superficie.

6.3. Resultados y discusión

6.3.1. Blancos

En solución acuosa se realizaron los blancos típicos utilizados para caracterizar las superficies de Pt(111), (110) y (100). Antes de colocar los electrodos monocristalinos dentro de las soluciones, también se le debe hacer una limpieza a los mismos. El electrodo de platino debe pasarse por una llama de butano[18, 20, 21] hasta estar al rojo vivo, para luego enfriarse en una atmósfera reductora de argón e hidrógeno en una proporción 3:1, esto con el propósito de promover el ordenamiento superficial y remover el oxígeno presente en la superficie, luego evitando que se adsorba oxígeno nuevamente. Una vez que el electrodo está a temperatura ambiente se sumerge su superficie en agua para que una gota protectora cuelgue de la misma y en esta condición se transfiere el electrodo a la celda. Al trabajar en líquidos iónicos no puede aplicarse esta técnica de limpieza debido a que se debe evitar la entrada de agua en el solvente aprótico, por lo que el método de limpieza cambia para utilizar en cambio una atmósfera de monóxido de carbono donde se enfría el electrodo[22-24]. De esta forma la superficie del electrodo queda protegida cuando el CO se adsorbe sobre la misma. Al empezar las mediciones tanto de voltametría cíclica como de cronoamperometría se debió establecer un potencial de oxidación suficiente para oxidar al CO de la superficie del Pt de manera que esta quede descubierta a la solución. De esta forma se midieron los blancos tanto en soluciones acuosas como en el líquido iónico.

En la figura 6.2 se presentan los blancos típicos obtenidos en el sistema de HClO_4 , el cual es utilizado para caracterizar los electrodos. A excepción de los electrodos de Pt(110), los blancos mediante la limpieza en atmósfera reductora son idénticos a aquellos obtenidos mediante la limpieza con CO, lamentablemente la adsorción de CO modifica la estructura superficial del Pt(110) y este no pudo ser utilizado posteriormente para los electrodepuestos en líquido iónico.

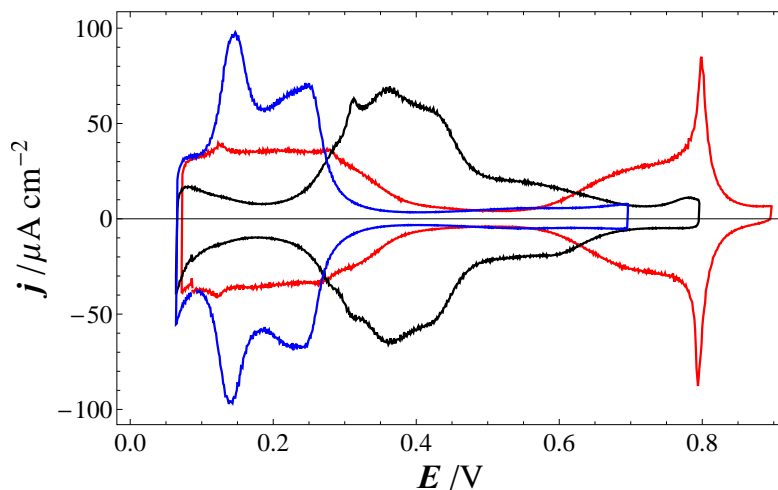


Figura 6.2. Blancos obtenidos en la voltametría cíclica de HClO_4 0.1 M sobre Pt monocristalino a $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$. La línea roja corresponde a Pt(111), la negra a Pt(100) y la azul a Pt(110).

Luego se realizaron los blancos en líquidos iónicos siguiendo la metodología de desorción de CO, donde un blanco típico se obtuvo a partir de dos ciclos voltamétricos. En la figura 6.3 se presenta un ejemplo de dichos ciclos, un primer ciclo donde se empieza a un potencial de 0.1 V y al hacer el barrido hacia potenciales positivos se observa un pico de oxidación que corresponde a la desorción de CO. Dicho pico es también indicativo de la presencia de agua en solución debido a que no es posible realizar la oxidación de CO a CO₂ sin la presencia de la misma[25]. En el siguiente ciclo puede notarse que a pesar de llegar a potenciales de magnitud similar, el pico ya no se aprecia.

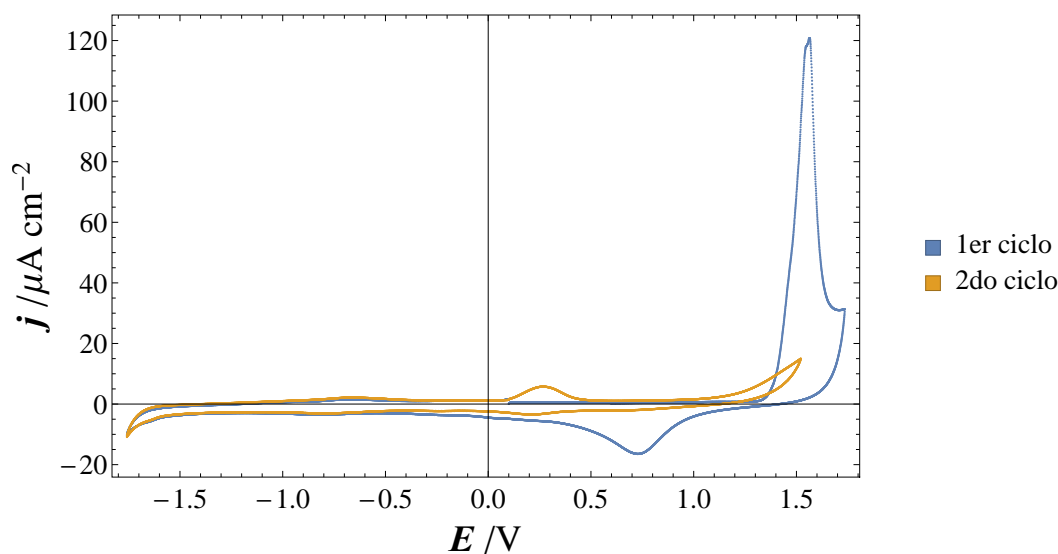


Figura 6.3. Voltametría cíclica del líquido iónico sobre Pt(100) a $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$.

En la figura 6.4 se presentan los blancos medidos en los planos base de Pt monocristalino, normalizados con respecto a la velocidad de barrido. Puede verse que no hay mayores contribuciones a la corriente más allá de procesos no faradaicos. Los picos observados en Pt(100) y (110) pueden deberse a la presencia de agua en el sistema y la subsiguiente adsorción y desorción de hidrógeno[26]. La magnitud de estos picos cambiaba entre diferentes preparaciones de la misma solución. Llama la atención la amplia ventana de potencial de trabajo, de aproximadamente de 3 V, que es al menos tres veces más amplia que la de las soluciones acuosas.

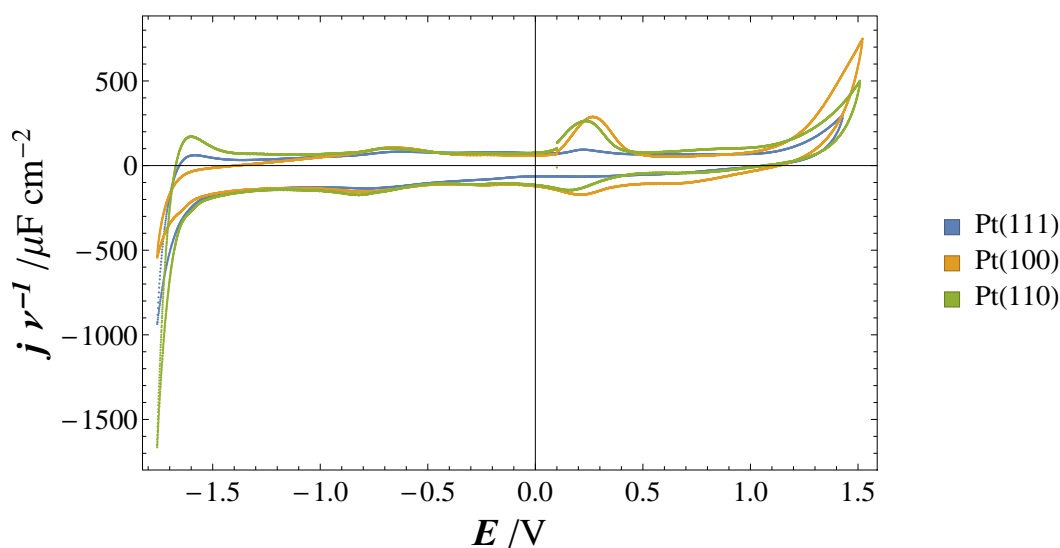


Figura 6.4. Blancos obtenidos en la voltametría cíclica del líquido iónico sobre los planos base de Pt monocristalino.

6.3.2. Electrodeposición de plata

Una vez obtenidos los blancos en el líquido iónico, el siguiente paso fue realizar una voltametría cíclica de Ag en líquido iónico sobre Pt(111), el resultado típico se muestra en la figura 6.5. En la misma se notan las características típicas para un proceso de reducción de plata, donde primero aparece un pico catódico y en el barrido inverso aparece un sobrecruce antes de que empiece a formarse el pico de oxidación. Puede verse también una pequeña onda al terminar el pico de oxidación antes de que la corriente decaiga completamente, esta onda estuvo presente en todas las voltametrías y su origen aún debe ser investigado. A partir de la voltametría cíclica de la figura 6.5 se realizaron curvas de Tafel y se hizo un ajuste a la ecuación de Butler-Volmer con la aproximación de campo bajo[27], encontrándose un valor de $j_0 \cong 31.25 \mu\text{A cm}^{-2}$ y $\alpha = 0.35$, lo cual es consistente con otros resultados obtenidos en solventes de viscosidad similar a líquidos iónicos[4].

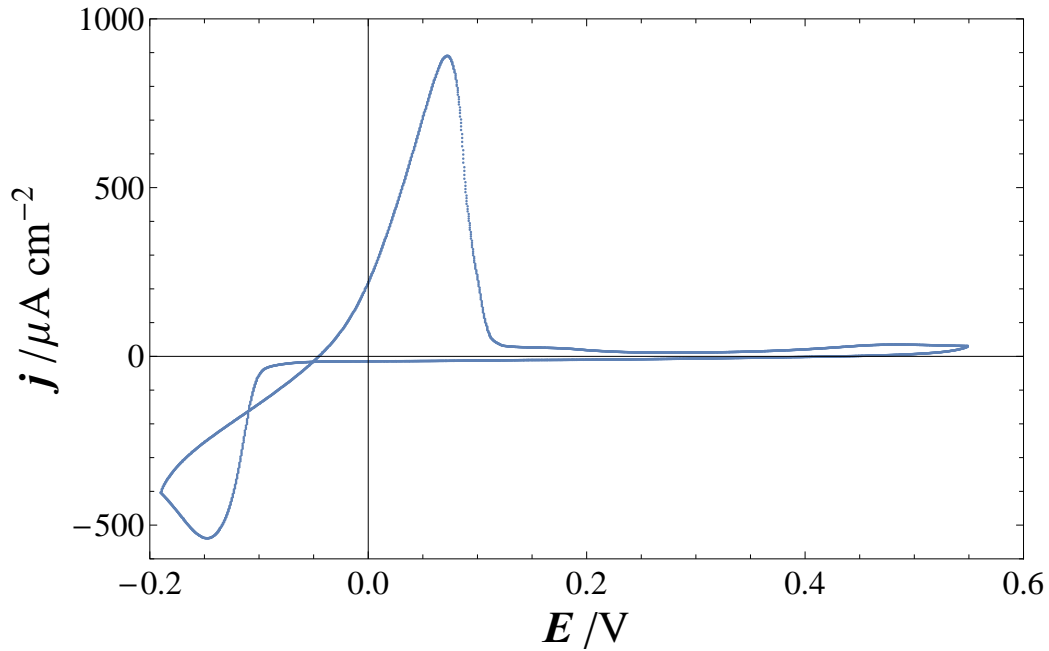


Figura 6.5. Voltametría de plata en líquido iónico sobre Pt(111) a $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$. El potencial inicial fue 0.15 V y el primer barrido fue en sentido catódico.

A partir de la voltametría de la figura 6.5 se escogieron tres sobrepotenciales para realizar transitorios de corriente, cuyo resultado se muestra en la figura 6.6. Los transitorios se ajustaron de acuerdo al modelo de Scharifker y Mostany[16]:

$$j(t) = \frac{zFD^{1/2}c}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \left(1 - \exp \left\{ -N_0\pi kD \left[t - \frac{1 - \exp(-At)}{A} \right] \right\} \right) \quad (6.1)$$

Donde z es el número de electrones transferidos en la reducción, F es la constante de Faraday, D es el coeficiente de difusión, c es la concentración de la especie en el seno de la solución, N_0 es la densidad numérica de sitios activos, A es la velocidad de nucleación, y $k = (8\pi cM/\rho)^{1/2}$ con ρ como la densidad del depósito y M su masa molar. Las curvas teóricas obtenidas del ajuste se presentan también en la figura 6.6 (líneas rojas) y puede notarse que describen adecuadamente a las curvas experimentales. Los parámetros obtenidos de los ajustes se muestran en la tabla 6.1 y las tendencias coinciden con las esperadas al aumentar el sobrepotencial, exceptuando los valores de coeficiente de difusión que tienen un error grande en el cálculo, aunque tengan el mismo orden de magnitud. Cabe destacar que dicho orden de magnitud es 1000 veces más pequeño que el del coeficiente de difusión de la plata en solución acuosa. Del análisis de los datos en la tabla 6.1 se calcularon los valores de energía de formación del núcleo crítico de $\Delta G^* \cong 2 \times 10^{-20} \text{ J}$ y un tamaño de núcleo crítico de $n^* = 0$. Los cuáles son obtenidos típicamente en otros sistemas[28].

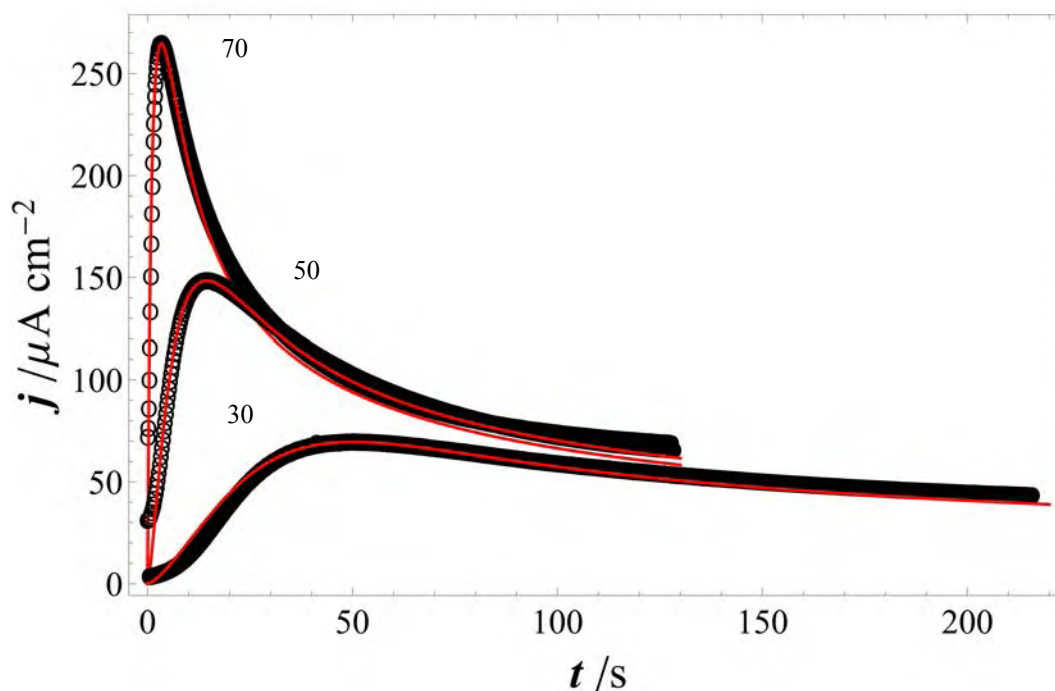


Figura 6.6. Transitorios potenciostáticos de corriente experimentales (O) y los ajustes al modelo Scharifker-Mostany (rojo) a los potenciales (mV) indicados en la gráfica.

Tabla 6.1. Parámetros cinéticos de los transitorios potenciostáticos de corriente de la figura 6.6.

η /mV	A /s ⁻¹	$N_0 \times 10^{-6}$ /cm ⁻²	$D \times 10^8$ /cm s ⁻¹
30	0.04	3.11	4.5
50	0.32	4.51	9.26
70	5.52	14.5	6.65

Al repetir el procedimiento cambiando al electrodo de Pt(100) se encontró un pico de reducción que ocurre antes del potencial de equilibrio de la reducción de plata. Este pico puede apreciarse en la figura 6.7 y la primera sospecha fue que se trató de un pico de reducción de plata a subpotenciales (UPD). Además, la voltametría difiere de la de Pt(100) en que aunque hay pico de reducción, no hay sobrecruce en el barrido inverso. En la figura 6.8 se cambió el límite catódico de la voltametría para apreciar la relación entre el pico de reducción a potenciales positivos y el pico de oxidación al invertir la dirección del barrido.

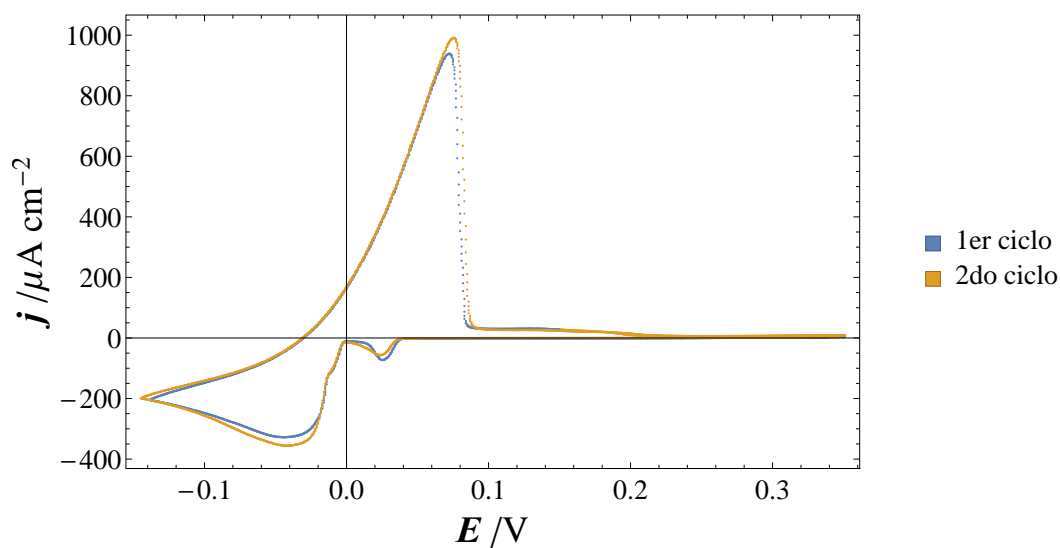


Figura 6.7. Voltametría de plata en líquido iónico sobre Pt(100) a $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$. El potencial inicial fue 0.15 V y el primer barrido fue en sentido catódico.

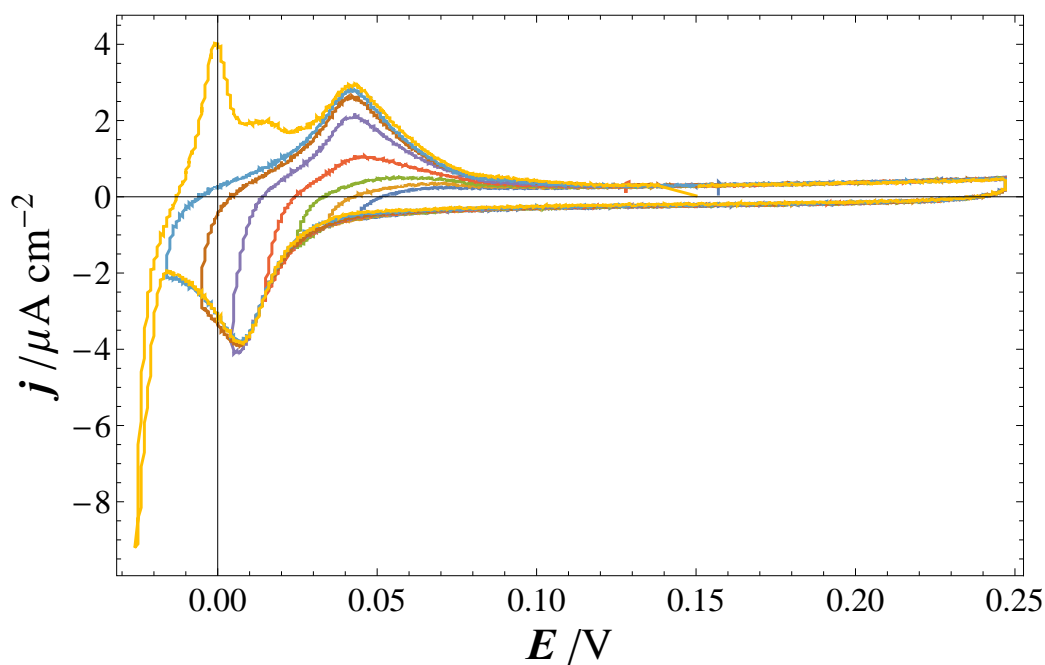


Figura 6.8. Voltametría de plata en líquido iónico sobre Pt(100) a $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$. El potencial inicial fue 0.15 V y el primer barrido fue en sentido anódico, se fue variando el límite catódico de más positivo a menos positivo.

El siguiente paso fue estudiar el comportamiento de la voltametría cíclica al cambiar la velocidad de barrido, los voltamogramas se muestran en la figura 6.9. Fueron analizados mediante la

ecuación de Randles-Sevcik[27] pero no cumplió con los requisitos de una reacción controlada por la difusión.

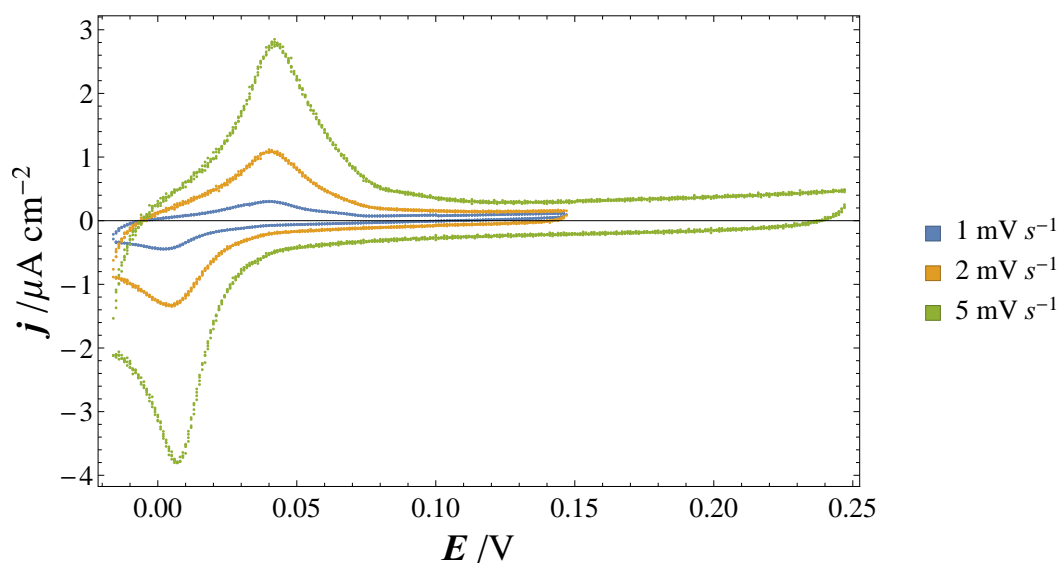


Figura 6.9. Voltametrías de plata en líquido iónico sobre Pt(100) a diferentes velocidades de barrido. El potencial inicial fue 0.15 V y el primer barrido fue en sentido anódico.

De la voltametría de la figura 6.7 se realizaron transitorios potenciostáticos de corriente a subpotenciales, los cuales se muestran en la figura 6.10. A simple vista estos transitorios parecen cumplir con las características de transitorios UPD[29, 30] de tener un máximo de corriente y luego disminuir a cero cuando se alcanza la formación completa de la monocapa, pero los modelos de nucleación bidimensional no describen bien estos transitorios, los cuales parecen tener una segunda contribución de corriente de gran magnitud asociada.

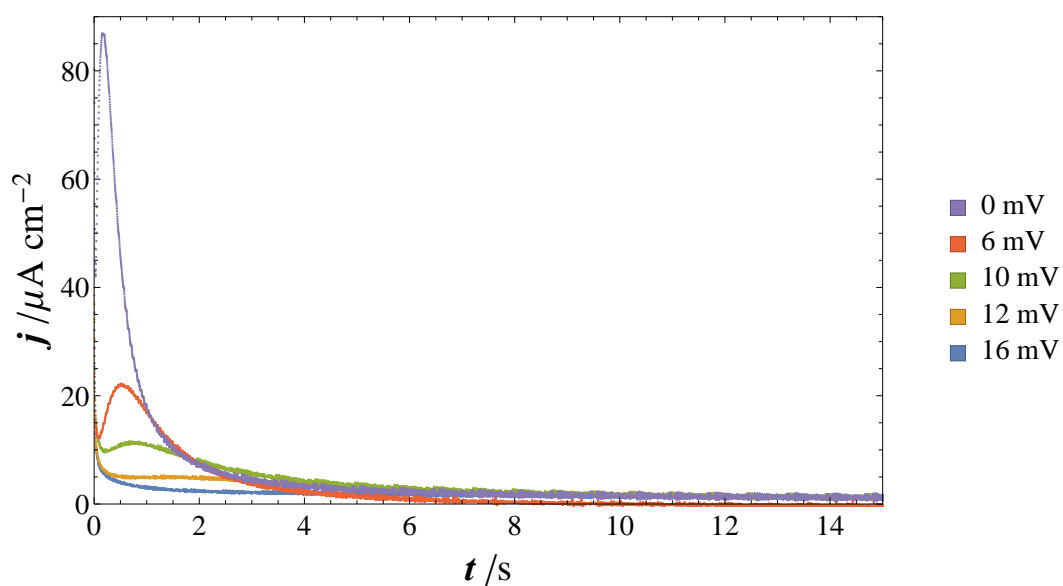


Figura 6.10. Voltametrías de plata en líquido iónico sobre Pt(100) a diferentes velocidades de barrido. El potencial inicial fue 0.15 V y el primer barrido fue en sentido anódico.

De igual manera se midió un transitorio a sobrepotenciales y el mismo pareció tener las características comunes de los transitorios a OPD[31] pero al compararlo con los transitorios teóricos adimensionales[15], como se hace en la figura 6.11 es evidente que el proceso no está controlado por la difusión o tiene una segunda contribución importante.

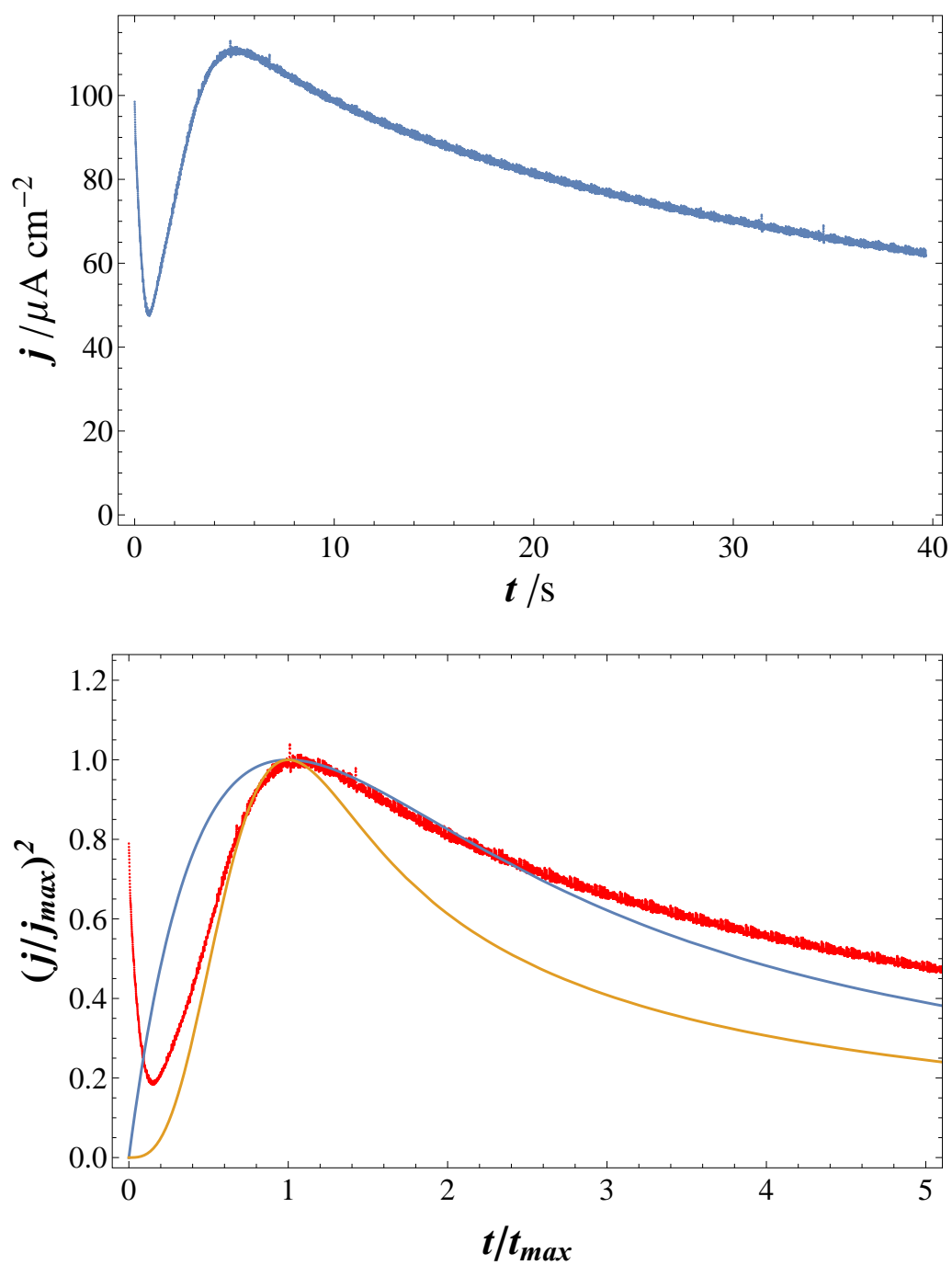


Figura 6.11. Voltametrías de plata en líquido iónico sobre Pt(100) a diferentes velocidades de barrido. El potencial inicial fue 0.15 V y el primer barrido fue en sentido anódico.

Por último se estudió la influencia del tamaño de las terrazas (100) sobre la voltametría cíclica. En la figura 6.12 se muestran cuatro voltametrías cíclicas en la sección donde ocurre el proceso

de reducción a subpotenciales. Para cada medición se utilizó un electrodo con tamaños de terrazas diferentes, desde terrazas de Pt(100), pasando por terrazas grandes de Pt(100) con escalones de Pt(111) hasta el punto en que el tamaño de las terrazas es el mismo que el de los escalones. Como puede observarse, la tendencia es a desplazar el pico de reducción a potenciales menos positivos y también disminuye la corriente de pico. En la tabla 6.2 se muestran las cargas calculadas de los procesos de reducción y su oxidación correspondiente, además de la relación entre ambas cargas. Puede notarse que mientras más pequeñas son las terrazas (100), menor es la carga de reducción y también disminuye la eficiencia de oxidación. Este último fenómeno puede deberse a que la plata depositada en los escalones sea más estable que la plata depositada en las terrazas de Pt(100)[32].

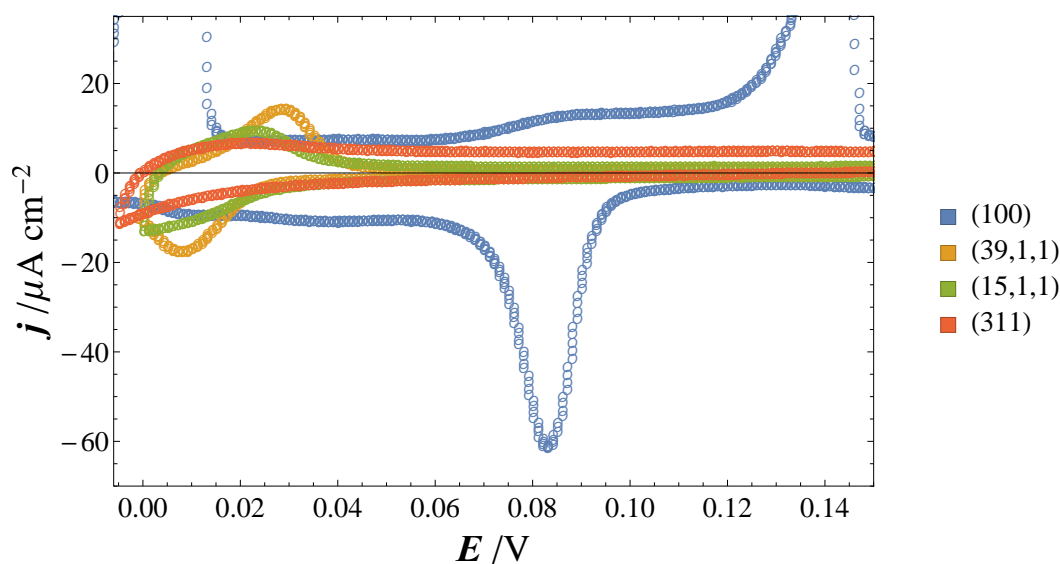


Figura 6.12. Voltametrías de plata en líquido iónico sobre Pt(100) a diferentes velocidades de barrido. El potencial inicial fue 0.15 V y el primer barrido fue en sentido anódico.

Tabla 6.2. Cargas asociadas al proceso de reducción a subpotenciales y la oxidación del mismo, como se muestran en la figura 6.12.

Plano	$-Q_R / \mu\text{C cm}^{-2}$	$Q_O / \mu\text{C cm}^{-2}$	Q_O / Q_R
(100)	116.94	111.44	0.95
(3911)	26.70	23.78	0.89
(1511)	22.59	16.70	0.74
(311)	16.05	3.61	0.22

6.4. Conclusiones

Los estudios realizados sobre la electrodeposición de plata en electrodos monocristalinos de platino resultaron en un buen inicio para empezar a dirigir los esfuerzos de investigación en una dirección más profunda. El líquido iónico resultó necesitar mayor repetibilidad en cuanto al contenido de agua del mismo, por lo que en futuras mediciones es recomendable utilizar una caja de guantes. Se debe estudiar con mayor profundidad la diferencia entre los depósitos formados sobre Pt(100) y Pt(111) para ahondar en el origen de las muy distintas voltametrías cíclicas que se obtienen, para esto se sugiere empezar la investigación realizando depósitos sencillos y luego haciendo estudios de microscopía de barrido de efecto túnel. También se debe estudiar un método de limpieza que permita trabajar en este tipo de solventes con los electrodos de Pt(110), en otras palabras, optimizar la limpieza en ausencia de agua y conservando la estructura superficial del electrodo.

Referencias

- [1] Ryuta Fukui, Yasushi Katayama y Takashi Miura. «The Influence of Potential on Electrodeposition of Silver and Formation of Silver Nanoparticles in Some Ionic Liquids». *Journal of The Electrochemical Society* **158** (2011), pág. D567. DOI: 10.1149/1.3610202.
- [2] P. Sebastián, E. Vallés y E. Gómez. «First stages of silver electrodeposition in a deep eutectic solvent. Comparative behavior in aqueous medium». *Electrochimica Acta* **112** (dic. de 2013), págs. 149-158. DOI: 10.1016/j.electacta.2013.08.144.
- [3] P. Sebastián, E. Vallés y E. Gómez. «Copper electrodeposition in a deep eutectic solvent. First stages analysis considering Cu(I) stabilization in chloride media». *Electrochimica Acta* **123** (mar. de 2014), págs. 285-295. DOI: 10.1016/j.electacta.2014.01.062.
- [4] Paula Sebastián, Luis E. Botello, Elisa Vallés, Elvira Gómez, Manuel Palomar-Pardavé, Benjamín R. Scharifker y Jorge Mostany. «Three-dimensional nucleation with diffusion controlled growth: A comparative study of electrochemical phase formation from aqueous and deep eutectic solvents». *Journal of Electroanalytical Chemistry* (dic. de 2016). DOI: 10.1016/j.jelechem.2016.12.014.
- [5] Andrew P. Abbott y Katy J. McKenzie. «Application of ionic liquids to the electrodeposition of metals». *Physical Chemistry Chemical Physics* **8** (2006), pág. 4265. DOI: 10.1039/b607329h.
- [6] A. Florea, L. Anicai, S. Costovici, F. Golgovici y T. Visan. «Ni and Ni alloy coatings electrodeposited from choline chloride-based ionic liquids-electrochemical synthesis and characterization». *Surface and Interface Analysis* **42** (26 de abr. de 2010), págs. 1271-1275. DOI: 10.1002/sia.3317.

- [7] Andrew P. Abbott, Glen Capper, Katy J. McKenzie y Karl S. Ryder. «Electrodeposition of zinc–tin alloys from deep eutectic solvents based on choline chloride». *Journal of Electroanalytical Chemistry*. Special Issue In Honour of David Schiffrin **599** (15 de ene. de 2007), págs. 288-294. DOI: 10.1016/j.jelechem.2006.04.024.
- [8] Frank Endres, Douglas MacFarlane y Andrew Abbott, eds. *Electrodeposition from ionic liquids*. Weinheim: Wiley-VCH, 2008. 387 **pagetotals**.
- [9] Kurt Haerens, Edward Matthijs, Koen Binnemans y Bart Van der Bruggen. «Electrochemical decomposition of choline chloride based ionic liquid analogues». *Green Chemistry* **11** (2009), pág. 1357. DOI: 10.1039/b906318h.
- [10] Ping He, Hongtao Liu, Zhiying Li, Yang Liu, Xiudong Xu y Jinghong Li. «Electrochemical Deposition of Silver in Room-Temperature Ionic Liquids and Its Surface-Enhanced Raman Scattering Effect». *Langmuir* **20** (nov. de 2004), págs. 10260-10267. DOI: 10.1021/la048480l.
- [11] Yu-Zhuan Su, Yong-Chun Fu, Yi-Min Wei, Jia-Wei Yan y Bing-Wei Mao. «The Electrode/Ionic Liquid Interface: Electric Double Layer and Metal Electrodeposition». *ChemPhys-Chem* **11** (10 de sep. de 2010), págs. 2764-2778. DOI: 10.1002/cphc.201000278.
- [12] Haoxing Yang y Ramana G. Reddy. «Electrochemical deposition of zinc from zinc oxide in 2:1 urea/choline chloride ionic liquid». *Electrochimica Acta* **147** (nov. de 2014), págs. 513-519. DOI: 10.1016/j.electacta.2014.09.137.
- [13] H.Y. Yang, X.W. Guo, X.B. Chen, S.H. Wang, G.H. Wu, W.J. Ding y N. Birbilis. «On the electrodeposition of nickel–zinc alloys from a eutectic-based ionic liquid». *Electrochimica Acta* **63** (feb. de 2012), págs. 131-138. DOI: 10.1016/j.electacta.2011.12.070.
- [14] H. Yang y R. G. Reddy. «Fundamental Studies on Electrochemical Deposition of Lead from Lead Oxide in 2:1 Urea/Choline Chloride Ionic Liquids». *Journal of the Electrochemical Society* **161** (6 de ago. de 2014), págs. D586-D592. DOI: 10.1149/2.1161410jes.
- [15] Benjamin Scharifker y Graham Hills. «Theoretical and experimental studies of multiple nucleation». *Electrochimica Acta* **28** (jul. de 1983), págs. 879-889. DOI: 10.1016/0013-4686(83)85163-9.
- [16] B. R. Scharifker y J. Mostany. «Three-dimensional nucleation with diffusion controlled growth: Part I. Number density of active sites and nucleation rates per site». *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **177** (10 de oct. de 1984), págs. 13-23. DOI: 10.1016/0022-0728(84)80207-7.
- [17] A. Milchev, S. Stoyanov y R. Kaishev. «Atomistic theory of electrolytic nucleation: I». *Thin Solid Films* **22** (jul. de 1974), págs. 255-265. DOI: 10.1016/0040-6090(74)90296-X.

- [18] J. Clavilier. «The role of anion on the electrochemical behaviour of a {111} platinum surface; an unusual splitting of the voltammogram in the hydrogen region». *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **107** (11 de feb. de 1980), págs. 211-216. DOI: 10.1016/S0022-0728(79)80023-6.
- [19] Angel A.J. Torriero, Jaka Sunarso y Patrick C. Howlett. «Critical evaluation of reference systems for voltammetric measurements in ionic liquids». *Electrochimica Acta* **82** (nov. de 2012), págs. 60-68. DOI: 10.1016/j.electacta.2012.01.115.
- [20] J. Clavilier, R. Faure, G. Guinet y R. Durand. «Preparation of monocrystalline Pt micro-electrodes and electrochemical study of the plane surfaces cut in the direction of the {111} and {110} planes». *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **107** (11 de feb. de 1980), págs. 205-209. DOI: 10.1016/S0022-0728(79)80022-4.
- [21] J. Clavilier, R. Durand, G. Guinet y R. Faure. «Electrochemical adsorption behaviour of Pt(100) in sulphuric acid solution». *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **127** (9 de oct. de 1981), págs. 281-287. DOI: 10.1016/S0022-0728(81)80488-3.
- [22] J. Clavilier, R. Albalat, R. Gomez, J. M. Orts, J. M. Feliu y A. Aldaz. «Study of the charge displacement at constant potential during CO adsorption on Pt(110) and Pt(111) electrodes in contact with a perchloric acid solution». *Journal of Electroanalytical Chemistry. An International Journal Devoted to all Aspects of Electrode Kinetics, Interfacial Structure, Properties of Electrolytes, Colloid and Biological Electrochemistry* **330** (24 de jul. de 1992), págs. 489-497. DOI: 10.1016/0022-0728(92)80326-Y.
- [23] J. M. Feliu, J. M. Orts, R. Gómez, A. Aldaz y J. Clavilier. «New information on the unusual adsorption states of Pt(111) in sulphuric acid solutions from potentiostatic adsorbate replacement by CO». *Journal of Electroanalytical Chemistry* **372** (8 de jul. de 1994), págs. 265-268. DOI: 10.1016/0022-0728(93)03259-R.
- [24] J. M. Orts, R. Gómez, J. M. Feliu, A. Aldaz y J. Clavilier. «Potentiostatic charge displacement by exchanging adsorbed species on Pt(111) electrodes—acidic electrolytes with specific anion adsorption». *Electrochimica Acta* **39** (1 de ago. de 1994), págs. 1519-1524. DOI: 10.1016/0013-4686(94)85129-8.
- [25] Florin A. Hanc-Scherer, Carlos M. Sánchez-Sánchez, Petru Ilea y Enrique Herrero. «Surface-Sensitive Electrooxidation of Carbon Monoxide in Room Temperature Ionic Liquids». *ACS Catalysis* **3** (6 de dic. de 2013), págs. 2935-2938. DOI: 10.1021/cs4007364.
- [26] Andrea P. Sandoval, Marco F. Suárez-Herrera y Juan M. Feliu. «Hydrogen redox reactions in 1-ethyl-2,3-dimethylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide on platinum single crystal electrodes». *Electrochemistry Communications* **46** (Supplement C 1 de sep. de 2014), págs. 84-86. DOI: 10.1016/j.elecom.2014.06.016.
- [27] Allen J. Bard y Larry R. Faulkner. *Electrochemical methods: fundamentals and applications*. 2nd ed. New York: Wiley, 2001.

- [28] J. Mostany, J. Mozota y B.R. Scharifker. «Three-dimensional nucleation with diffusion controlled growth. Part II». *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **177** (oct. de 1984), págs. 25-37. DOI: 10.1016/0022-0728(84)80208-9.
- [29] M.H. Hözlze, U. Retter y D.M. Kolb. «The kinetics of structural changes in Cu adlayers on Au(111)». *Journal of Electroanalytical Chemistry* **371** (jun. de 1994), págs. 101-109. DOI: 10.1016/0022-0728(93)03235-H.
- [30] Manuel Palomar-Pardavé, Margarita Miranda-Hernández, Ignacio González y Nikola Batina. «Detailed characterization of potentiostatic current transients with 2D-2D and 2D-3D nucleation transitions». *Surface Science* **399** (1 de mar. de 1998), págs. 80-95. DOI: 10.1016/S0039-6028(97)00813-3.
- [31] Benjamín R. Scharifker. «On the Theory of the Potentiostatic Current Transient for Diffusion-Controlled Three-Dimensional Electrocrystallization Processes». *Journal of The Electrochemical Society* **146** (1999), pág. 1005. DOI: 10.1149/1.1391713.
- [32] Jie Xu, Abd-El-Aziz A. Abd-El-Latif, Yan-Xia Chen y Helmut Baltruschat. «Electrodeposition of silver on stepped platinum electrode surfaces with (100)-oriented terraces: Generation of confined reaction sites». *Journal of Electroanalytical Chemistry* **716** (mar. de 2014), págs. 93-100. DOI: 10.1016/j.jelechem.2013.11.036.